

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
JUL 24 '58

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 158

Mai 1958

Heft 1

INHALT

Originalarbeiten

- Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt*
Brockes, Andreas, Zur Objekterwärmung im Elektronenmikroskop 1
- Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Marburg/Lahn*
Platen, H. v. und H. G. F. Winkler, Plastizität und Thixotropie von fraktionierten Tonmineralen
mit 15 Abbildungen in 19 Einzeldarstellungen und 8 Tabellen) 3
- Aus dem Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt*
Weiss, Armin, Über äquimolaren Kationenaustausch bei niedrig geladenen Ionenaustauschern
(mit 6 Abbildungen in 10 Einzeldarstellungen und 5 Tabellen) 22
- Matthaes, W. (München)*, Über die Sulfidierung der Alkalizellulose (2. Mitteilung) 28
- Aus dem waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel & Cie GmbH, Düsseldorf*
Strauss, Wennemar, Über die Adsorption und Desorption von Ruß an Baumwolle in wäßrigem
Milieu. II. Untersuchungsmethode und experimentelle Ergebnisse (mit 10 Abbildungen) . . 30
- From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)*
Prakash, Satya, and Ashim Kumar Ghosh, The Influence of Ultrasonic Waves on the Hydrogen Ion
Concentration and the Stability of Colloidal Solutions (with 4 tables) 33
- Aus den Farbenfabriken Bayer A. G. Leverkusen*
Gieseke, Hanswalter, Ein automatisches Trübungstitrationsphotometer (mit 1 Abbildung) . . 35
- From the Chemical Laboratories, Lucknow University, Lucknow (India)*
Bose, A. N. and K. N. Mehrotra, A Study of Conductivity of the Systems: Water-0.2 N Sodium
Salts of Fatty Acids and Butanol-I Presence of Free Acids and Alkali (Part I) (with 2 tables) 39

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

INHALT (Fortsetzung)

<i>From the Chemical Laboratories, Lucknow University, Lucknow (India)</i>	
Bose, A. N. and K. N. Mehrotra, A Study of Conductivity of the Systems: Water-0.2N Sodium Salts of fatty Acids and Butanol-I in Presence of Free Acids and Alkali (Part II) (with 4 tables)	42
<i>From the Department of Chemistry, University College of Science and Technology, Calcutta (India)</i>	
Chatteraj, D. K., Stability and Electrokinetic Potential of Thorium Oxide Sol (Part-II) (with 3 tables)	45
<i>From the Composite Wood Branch, Forest Research Institute, Dehra Dun (India)</i>	
Narayanamurti, D. and R. C. Gupta, Rheology of Adhesives. Part IV: Rigidity of adhesive gels (with 5 figures and 1 table)	47
<i>From the Composite Wood Branch, Forest Research Institute, Dehra Dun (India)</i>	
Narayanamurti, D. and R. C. Gupta, Rheology of Adhesives. Part. V. The rigidity modulus of gelatin gels (with 7 figures and 1 table)	49
<i>From the Mellon Institute, Pittsburgh, Pa. (U.S.A.)</i>	
Klevens, H. B., Association in Fluoroacids. Spectral Characteristics of Added Dyes (with 3 figures and 1 table)	53
<i>Aus dem Pilot Laboratorium, Hiratsuka-Kanagawa (Japan) und der Chemischen Abteilung, Wissenschaftliche Fakultät, Nagoya Universität, Nagoya-Aichi (Japan)</i>	
Katsurai, Tominosuke und Motoharu Tanaka, Direkte Beobachtung des Autoklavierungsprozesses – Thermofarbe der Ionenlösung (mit 1 Abbildung und 1 Tabelle)	58
<i>Aus dem Forschungsinstitut für Fernmeldewesen, Budapest (Ungarn)</i>	
Adám, J., Kitty Ettre, Gy. Gergely und P. F. Váradi, Die Erscheinung der Fraktionierung von Kristallgemischen bei der Kataphorese (mit 1 Tabelle)	60
Matthes, A. (Dessau), Fortschritte in der Theorie des Perlon-Gleichgewichtes (Nachtrag) . . .	62
<i>Aus dem Forschungsinstitut der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken AG., Werk Obernburg</i>	
Wiloth, Fritz, Zu einer Arbeit von A. Matthes	63
<i>Aus dem Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt</i>	
Kaiser, Rudolf (Berlin), Einfluß der Dehngeschwindigkeit auf Orientierung und Kristallinität von Polyäthylen	63
Wissenschaftliche Kurzberichte	
Mach, W. J. (München) Kolloidchemischer Beitrag zur Urzeugung des Lebens auf der Erde	65
Buchbesprechungen	65
Zur Besprechung eingegangene Bücher	69
Referate	70

Diesem Heft liegt je ein Prospekt des Verlages **Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig**, und des **Dr. Dietrich Steinkopff Verlages, Darmstadt**, bei. Wir bitten unsere Leser um Beachtung.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

Zur Objekterwärmung im Elektronenmikroskop

Von Andreas Brockes

(Eingegangen am 8. Februar 1958)

Die Temperaturerhöhung von Objekten im Elektronenmikroskop wurde für verschiedene Versuchsbedingungen von *v. Borries* und *Glaser* (1) berechnet. Gelegentlich wurde diese Rechnung in Einzelfällen (2) experimentell überprüft. Neuerdings ist es *Honjo* und Mitarbeitern (3) gelungen, durch Kühlen der Objektblende (100 μ Lochdurchmesser, mit Kollodiumhaut bespannt) auf -80°C kubisches Eis, das durch Kondensation von Wasserdampf bei Temperaturen unterhalb von -70°C entsteht (4), im Elektronenmikroskop abzubilden. Unter Zugrundelegung der oben angeführten Rechnung (1) ermittelt *Honjo* bei einer Leistungsaufnahme von 0,05 Watt/cm² eine Erwärmung auf -40°C in der Mitte der Folie. Dieser Wert ist nicht in Einklang mit dem Experiment, da bei dieser Temperatur kubisches Eis nicht mehr existieren kann (4).

Während in diesem Fall die Rechnung eine zu hohe Objekterwärmung liefert, ergibt sie in anderem Zusammenhang (5) bei der Elektronenbestrahlung 1 cm² großer, 10 μ dicker organischer Folien zu niedrige Objekttemperaturen. Um diesen Widerspruch aufzuklären, sollen im folgenden die Voraussetzungen, auf der die Rechnung von *v. Borries* und *Glaser* basiert, noch einmal überprüft werden.

Eine sichere Berechnung der Objekttemperaturen bei Elektroneneinstrahlung wird im allgemeinen daran scheitern, daß die geometrischen Lageverhältnisse des Objekts, die für die Abschätzung der Wärmeableitung unerlässlich wären, nur schlecht definiert sind. Aber auch in geometrisch übersichtlichen Fällen sind einige Größen, die das Gleichgewicht von aufgenommener und durch Wärmeleitung und Strahlung abgegebener Energie beeinflussen, relativ ungenau bekannt: z. B. ist unsicher, wie sich die beim Durchgang der Elektronen an das Objekt abgegebene Energie auf einzelne Sekundärprozesse wie Erwärmung, Ionisation, Dis-

soziation, Emission von Sekundärelektronen und Röntgenlicht verteilt; auch die Änderung des Wärmeleitvermögens organischer Objektträgerfolien während verschiedener Stadien der Elektronenbestrahlung ist noch unbekannt.

Da eine Messung der Objekttemperatur an winzigen elektronenmikroskopischen Präparaten nur in seltensten Fällen möglich ist, wäre schon eine Abschätzung der Objekterwärmung oder die Berechnung einer höchstmöglichen Grenztemperatur von Nutzen. Rechnungen dieser Art wurden wie bei *v. Borries* und *Glaser* (1) mit kleinen Varianten von *Kanaya* (6), *Winkelmann* (7) und *Leise-gang* (8) ausgeführt.

Wegen der oben erwähnten fehlenden Parameter dürfte es für eine grobe Abschätzung der Temperaturerhöhung bei der Elektronenbestrahlung einer Folie genügen, wahlweise mit *Wärmestrahlung* oder mit *Wärmeableitung* zu rechnen, man erkennt dann unmittelbar am Ergebnis, welcher der beiden Prozesse den Hauptanteil am Wärmeverlust der Folie hat.

Die von der Folie der Fläche f nach beiden Seiten ausgestrahlte Leistung beträgt nach *Stefan-Boltzmann* $\dot{W}_1 = \sigma \cdot 2f \cdot A (T^4 - T_0^4)$ mit $\sigma = 5,75 \cdot 10^{-12}$ W/cm² Grad⁴, A dem Absorptionsvermögen, T der absoluten Temperatur der Folie und T_0 der absoluten Temperatur der Umgebung. Die in der Schicht durch Elektroneneinstrahlung erzeugte Leistung ist $\dot{W}_2 = \Delta n \cdot f$, wenn Δn die pro cm² und sec von der Folie aufgenommene Energie des Elektronenstrahls ist. Gleichsetzen von $\dot{W}_1 = \dot{W}_2$ liefert für die Temperaturerhöhung der Folie

$$T^4 - T_0^4 = \frac{\Delta n}{2 A \sigma} \quad [1]$$

In den oben zitierten Arbeiten wird einer dünnen Objektträgerhaut unabhängig von ihrer Dicke der makroskopische Wert für das Absorptionsvermögen (für Kollodium 90%,

für Aluminiumoxyd 22% des Absorptionsvermögens des schwarzen Körpers) zu beschrieben, was nicht zulässig ist, da Absorption und Emission von der Foliendicke abhängen: Aus Messungen der Ultrarotabsorption (9) (5) läßt sich z. B. für eine 100 Å dicke Kollodiumhaut (Zaponlack) für $T = 300^\circ\text{K}$ ein Absorptionsvermögen von $A = 9 \cdot 10^{-4}$ abschätzen, also ein um 3 Zehnerpotenzen kleinerer Wert als oben angenommen wurde, was über das *Stefan-Boltzmannsche* Gesetz zu erheblich höheren Temperaturen führt.

Berücksichtigt man nur den Wärmeverlust durch Wärmeleitung, so ergibt sich als Temperaturerhöhung

$$T - T_0 = \frac{\Delta n}{4 d \lambda} R^2 \quad [2]$$

mit R als Radius, d als Dicke und λ dem Wärmeleitvermögen der Folie (für Kollodium $\lambda = 0,21 \cdot 10^{-2}$ Wsec/cm sec Grad).

In den beiden Gleichungen [1] und [2] steht als unsichere, dem Experiment schwer zugängliche Größe Δn , die von der Folie pro cm^2 und sec aufgenommene Energie. *v. Borries* und *Glaser* (1) nehmen in ihrer Arbeit an, daß in erster Näherung die gesamte von den Elektronen abgegebene Energie zur Erwärmung der Folie beiträgt. Die so berechnete Temperatur ist also ein oberer Grenzwert, der tatsächlich kaum erreicht werden dürfte, da u. a. durch Sekundärelektronenemission, Röntgenlichtemission, Ionisations- und Dissoziationsprozesse ein Teil der aufgenommenen Energie verbraucht wird. *v. Borries* und *Glaser* (1) benutzen für Δn folgenden von *Lenard* (10) aufgestellten Ausdruck

$$\Delta n = \left(\frac{\alpha_0}{e} + \frac{\varepsilon_0}{e} \right) e d i U, \quad [3]$$

in dem e die Dichte, d die Dicke der Folie, i die Elektronenstromdichte und U die Beschleunigungsspannung bedeuten. α_0 und ε_0 entsprechen Absorptionskonstanten, die der Absorption und dem Geschwindigkeitsverlust der Elektronen Rechnung tragen, ihre Werte wurden experimentell als Funktion der Beschleunigungsspannung von *Lenard* ermittelt. Für 70 keV-Elektronen erhält man mit diesen Werten

$$\Delta n = 14 \cdot 10^6 \frac{V \text{ cm}^2}{g} e d i. \quad [4]$$

Im Gegensatz zu der *Lenardschen* Vorstellung der vollständigen Energieabgabe eines Elektrons bei einem einzigen Stoß setzte sich später (11) die Auffassung durch, daß die Absorption von Elektronen durch

das Zusammenwirken von Diffusion und kleinen Geschwindigkeitsverlusten erklärt werden muß und nur für schon stark verlangsamte Elektronen schließlich echte Absorption eintritt. Danach dürfte die Absorption erst bei Schichtdicken wirksam werden, in denen Vielfachstöße häufig vorkommen. Die Messung der vollständigen Absorptionskurve durch *Schonland* (12) ergibt demgemäß auch das Verschwinden von α_0 bei Schichtdicken unter etwa 10^{-3} g/cm^2 . Berücksichtigt man nur die Geschwindigkeitsverluste durch den Faktor ε_0 , so erhält man für

$$\Delta n = 2,2 \cdot 10^6 \frac{V \text{ cm}^2}{g} e d i. \quad [5]$$

Da ε_0 bei *Lenard* (10) den wahrscheinlichsten Energieverlust bei senkrechtem Austritt aus der Folie berücksichtigt, hier aber der mittlere Energieverlust bei beliebigem Austrittswinkel einzusetzen ist, werden die Werte für ε_0 nach *Lenard* etwas zu niedrig liegen.

Kanaya (6) geht bei der Berechnung der Energieabgabe von den quantentheoretischen Rechnungen von *Bethe* (13) aus; nach der etwas abgeänderten Endformel dieser Theorie (14) erhält man für

$$\Delta n = 4,9 \cdot 10^6 \frac{V \text{ cm}^2}{g} e d i. \quad [6]$$

Auch *Leisegang* (8) geht von der *Betheschen* Theorie aus, berücksichtigt aber den nicht zur Folienerwärmung beitragenden Energieanteil, der Sekundärelektronenemission auslöst. Seine Überlegungen führen zu

$$\Delta n = 0,8 \cdot 10^6 \frac{V \text{ cm}^2}{g} e d i. \quad [7]$$

Die eingangs erwähnte Abbildung von kubischem Eis im Elektronenmikroskop durch *Honjo* und Mitarbeiter (3) auf einer Kollodiumfolie ($\rho = 1,5 \text{ g/cm}^3$) von 400 Å Dicke und 50 μ Radius (der freitragenden Fläche) ist ein Kriterium für die richtige Abschätzung der von der Folie pro cm^2 aufgenommenen in Wärme umgesetzten Energie (Δn): Von den oben angeführten Werten für Δn führt der *Leisegangsche* Wert zu Temperaturen, die unterhalb -70°C , dem für kubisches Eis kritischen Temperaturpunkt*) (4) liegen. Die Wärmeleitungsformel [2] ergibt bei einer in Wärme umgesetzten Leistungsdichte von etwa $0,003 \text{ W/cm}^2$ **) mit den von *Honjo* an-

*) Aber auch die aus [5] und [6] berechneten Temperaturwerte streuen nur um ± 5 Grad um diesen Wert.

**) Die Leistungsdichte wurde um den Faktor $0,8 \cdot 10^6 = \frac{1}{17,5}$ zwischen der *Leisegangschen* [7] und der *v. Borries'schen* Rechnung [4] kleiner angesetzt als bei *Honjo* ($0,05 \text{ W/cm}^2$).

gegebenen geometrischen Daten nur eine Temperaturerhöhung von -80°C auf -78°C , während die Formel [1] für Wärmestrahlung eine Erhöhung auf 245°C ergeben würde, woraus man den Schluß ziehen kann, daß die Wärmestrahlung keinen wesentlichen Anteil zur Kühlung des übermikroskopischen Präparates beiträgt.

Nach der gleichen Rechnung kann man abschätzen, daß eine $100 \text{ \AA}$ dicke Zaponlackfolie auf einer Objektträgerblende von 50μ Durchmesser im Elektronenmikroskop bei 10000facher Vergrößerung (Stromdichte ca. 10^{-3} A/cm^2) nur eine Temperaturerhöhung um etwa 1 Grad erfährt, wenn man die Wärmeleitungsformel [2] benutzt. Auch hier würde die Wärmeabstrahlung so gering bleiben, daß sich die Folie ohne Wärmeableitung auf über 300°C erwärmen würde. Selbstverständlich gelten diese Überlegungen nur für eine leere glatte Folie; ein auf der Folie liegendes Objekt kann wesentlich höhere Temperaturen erreichen.

Anders liegen die Wärmeverluste bei großen Folien mit ca. 1 cm^2 Fläche und 10μ Dicke, wie sie bei der Untersuchung des Ultrarotspektrums benutzt wurden (5); bei diesen Folien hat die Wärmeleitung nur einen vernachlässigbaren Anteil, wegen des großen Radius, der in Gleichung [2] im Quadrat eingeht. Hier überwiegt der Wärmeverlust durch Strahlung, so daß selbst bei Stromdichten von $5 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ Temperaturen nicht über 100°C erreicht werden, während die Temperaturerhöhung unter Annah-

me reiner Wärmeableitung einige tausend Grad betragen würde.

Für Diskussionen und Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts habe ich Herrn Prof. Dr.-Ing. H. König sehr zu danken.

Zusammenfassung

Die Berechnung der Objekttemperaturen im Elektronenmikroskop nach v. Borries und Glaser führt zu Widersprüchen mit an anderer Stelle beschriebenen Experimenten (3, 5). Eine Überprüfung der Rechnungen ergibt, daß das thermische Absorptionsvermögen A dünner Folien um Größenordnungen zu hoch angesetzt wurde und für die von der Folie aus dem Elektronenstrahl aufgenommene Leistung Δn nach Leisegang kleinere Werte einzusetzen sind. Unter Benutzung berechtigter Werte für A und Δn errechnen sich Objekttemperaturen, die mit den genannten Experimenten verträglich sind.

Schrifttum

- 1) v. Borries, B. und W. Glaser, Kolloid-Z. **106**, 123 (1944).
- 2) Ruess, G., Kolloid-Z. **109**, 149 (1944).
- 3) Honjo, G., N. Kitamura, K. Shimaoka und K. Mihama, J. phys. Soc. Japan **11**, 527 (1956).
- 4) König, H., Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. 1942, Heft 1, 1; Z. Krist. (A) **105**, 273 (1943).
- 5) Brookes, A., Z. Phys. **149**, 353 (1957).
- 6) Kanaya, K., J. Electronmicr. Japan **3**, 1 (1955).
- 7) Winkelmann, A., Z. angew. Phys. **7**, 296 (1955); **8**, 218 (1956).
- 8) Leisegang, S., Hb. Phys. **33**, S. 510ff. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956).
- 9) Barnes, R. B., Phys. Rev. **39**, 562 (1932).
- 10) Lenard, P. und A. Becker, Hb. Exp. phys. **14** (Berlin 1927).
- 11) Bothe, W., Hb. Phys. **22**, 2 (Berlin 1933).
- 12) Schonland, B. F. J., Proc. Roy. Soc. London (A) **104**, 235 (1923); **108**, 187 (1925).
- 13) Bethe, H., Ann. Phys. **5**, 325 (1930).
- 14) Landoldt-Börnstein, Bd. I, 5, S. 338 (Berlin 1952).

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Plastizität und Thixotropie von fraktionierten Tonmineralen

Von H. v. Platen*) und H. G. F. Winkler

Mit 15 Abbildungen in 19 Einzeldarstellungen und 8 Tabellen

(Eingegangen am 22. Januar 1958)

An den wichtigsten in Tönen vorkommenden Mineralen wurden die Plastizität und die Thixotropie in Abhängigkeit von der Mineralart und von deren Korngröße untersucht. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Kaolinite, Halloysite, Illite und Montmorillonite, außerdem ein Quarz und ein Feldspat in engbegrenzte Fraktionen aufgeteilt. An den Fraktionen wurde die Plastizität nach dem Atterberg-Verfahren, das wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen modifiziert werden mußte, gemessen. Die Thixotropie wurde nach der von Winkler (1938) eingeführten Methode als „thixotroper Grenzwert“ bestimmt. An eini-

gen Fraktionen wurde die spezifische Oberfläche nach der B.E.T.-Methode gemessen. Der Einfluß des Kationenaustauschvermögens und die Abhängigkeit der Plastizität und der Thixotropie von der Elektrolytkonzentration und der Art der flüssigen Phase wurde untersucht.

Als ein besonders wichtiges Ergebnis wurde gefunden, daß in 3,6-n-NaCl-Lösung die Größe der Thixotropie aller untersuchten Minerale allein durch die spezifische Oberfläche bestimmt wird; Art, Form und Masse der Mineralteilchen haben keinen Einfluß. Für die Plastizität dagegen ist auch die Teilchengestalt bestimmend.

*) Marburg/Lahn (D4), 1957.

Aufbereitung und Fraktionierung

Die Aufbereitung erfolgte nach der Methode von Winkler (1954). Fraktioniert wurde durch fraktionierte Sedimentation in der üblichen Weise im thermokonstanten Raum mittels Atterbergzylindern; die angegebenen Fraktionsgrenzen sind daher Äquivalentradien. Folgende Fraktionen wurden hergestellt:

19,3 — 10,0 μr	1,8 — 1,0 μr
10,0 — 5,6 μr	1,0 — 0,6 μr
5,6 — 3,2 μr	0,6 — 0,3 μr
3,2 — 1,8 μr	< 0,3 μr

Die abgeschlammten Suspensionen wurden in einer PreBluft-Filteranlage (Brehler, 1957) durch Membranfilter filtriert und das Konzentrat bei 105°C eingedampft. Da auch die Halloysitfraktionen bei dieser Temperatur eingetrocknet wurden, liegt bei den Untersuchungen immer die entwässerte Form, der Metahalloysit, vor.

Folgende Minerale wurden fraktioniert:

1. Quarz Dörentruher Kristall-Quarzmehl Nr. 11 (Rohstoff „A“)
2. Feldspat Feldspat S 1 von Mandt (Rohstoff „E“)
3. Kaolinit Kolloidkaolin von Chodau
4. Kaolinit Kolloidkaolin von Chodau (Rohstoff „G“)
5. Kaolinit Hirschauer Kaolin
6. Kaolinit a well crystallized kaolinite from Georgia
7. Kaolinit a poorly crystallized kaolinite from Georgia
8. Illit Moosgrüner Ton „G“
9. Illit Fithian illite from Vermillion County, Illinois
10. Illit Illite from Grundy County, Illinois
11. Montmorillonit Montmorillonit, Bentonit von Geisenheim
12. Montmorillonit Montmorillonit 2, Bentonit von Zypern
13. Montmorillonit Montmorillonit von Groschlatten (Rohstoff „F“)
14. Fireclay-Mineral Frantex B
15. Halloysit Djebel Debar 1 + 2
16. Halloysit a halloysite from Eureka, Utah
17. Halloysit Djebel Debar 1 (Rohstoff „B“).

Einige der aufgeführten Minerale sind Testminerale des Tonmineralausschusses der Deutschen Keramischen Gesellschaft, einige Tonminerale stellte Herr Professor Grim von der Universität Illinois freundlicherweise zur Verfügung.

Von dem Kolloidkaolin von Chodau wurden zwei verschiedene Proben fraktioniert, um vergleichen zu können, wie stark sich Proben der gleichen Lokalität unterscheiden; es wurden keine Unterschiede festgestellt (siehe Seite 7).

Die Fraktionen wurden mikroskopisch hinsichtlich Aggregate und Teilchengestalt, röntgenographisch und mit der Differential-Thermo-Analyse (D.T.A.) auf Verunreinigungen hin untersucht. Im mikroskopischen Bereich ließ sich eine gute Fraktionierung der Tonminerale feststellen. Man beobachtete jedoch auch, daß in den Fraktionen mancher Minerale große, dünne Blättchen neben mehr isometrischen Kristallen oder Aggregaten auftreten, wobei sich das Vorhandensein von Aggregaten im allgemeinen auf die gröberen Fraktionen (> 3,2 μr) beschränkt. Nur der Illit von Fithian, der Halloysit von Eureka und der Kaolinit von Union County enthalten Aggregate in allen mikroskopisch erfaßbaren Fraktionen (bis 1 μr).

Verunreinigungen in so starkem Maße, daß sie für die Untersuchungen störend wirken, enthalten nur der Illit von Grundy County und der Illit von Fithian. Sie enthalten recht viel Quarz, dessen mengenmäßiger Anteil mit abnehmender Korngröße geringer wird. Ein außerdem mikroskopisch beobachtbarer Gehalt an Eisenerz ist so gering, daß er röntgenographisch nicht erfaßt werden kann. In der folgenden Tabelle 1 sind die röntgenographisch ermittelten Quarzmengen in Gew.-% aufgeführt.

Tabelle 1

Quarzmengen in den Fraktionen der Illite von Grundy County und von Fithian

Fraktionen in μ Äquivalentradius	5,6	3,2	1,8	1,0	0,6	< 0,3
	3,2	1,8	1,0	0,6	0,3	
Illit, Grundy County	53	38	27	18	7	—
Illit, Fithian	46	20	18	9	8	—

Untersuchung der Plastizität

Unter dem Begriff der Plastizität muß bekanntlich ein ganzer Komplex von Eigenschaften verstanden werden. Einzelne dieser Eigenschaften kann man messen, doch ist es bisher nicht gelungen, ein Meßverfahren zu finden, daß alle Eigenschaften erfaßt und in einer Meßzahl wiedergibt. Für die Untersuchung der Fraktionen ergab sich als weitere Schwierigkeit, daß das Meßverfahren genaue und empfindliche Plastizitätswerte liefern muß, obgleich nur geringe Mengen an fraktionierten Mineralen zur Verfügung standen. Da sich von den bekannteren Verfahren keines eignete, wurde versucht, ein Meßverfahren in der Weise abzuändern, daß die Messungen mit etwa 1 g Substanz durchgeführt werden können.

Meßmethode und Vorversuche

Leon (1952) beschreibt ein Verfahren, bei dem die Verformung einer Tonkugel gemessen wird: 100 g Ton werden gemahlen, gesiebt und dann mit so viel Wasser versetzt, bis sich eine Kugel plastisch formen läßt. In einer geeigneten Apparatur wird diese Kugel zwischen zwei Metallplatten gelegt und so stark belastet, bis sich Risse zeigen. Der Durchmesser der Kugel vor der Verformung und die Dicke der bis zur beginnenden Rissbildung zusammengedrückten Kugel werden gemessen und voneinander subtrahiert. Dieser Wert wird mit der Belastung, die nötig war, um Risse hervorzurufen, multipliziert; das Produkt ist nach Leon ein Maß für die Plastizität:

$$S = (d - b) P$$

d = Durchmesser der Kugel vor der Verformung

b = Dicke der zwischen den Platten deformierten Kugel nach der Verformung

P = Masse, mit der die Kugel bis zum Auftreten der ersten Risse belastet werden muß.

Der so erhaltene Plastizitätswert ist vom Feuchtigkeitsgehalt der Probe unabhängig, weshalb dieses Verfahren besonders geeignet schien.

In Abänderung vom ursprünglichen Verfahren wurde versucht, die Plastizitätsmessung mit 1 g Trockensubstanz durchzuführen, ohne an der sonstigen Methodik etwas zu ändern.

Vorversuche zeigten jedoch, daß die Methode von Leon für unseren Zweck zu ungenau ist, weil der Meßfehler $\pm 8\%$ beträgt. Diese Methode eignet sich aber für Vergleichszwecke mit anderen Verfahren, bei denen es nicht so wichtig ist, kleine Unterschiede in der Plastizität festzustellen.

Auf völlig andere Weise ging Atterberg (1911) vor, um die Plastizität zu messen. Während die meisten Verfahren darauf beruhen, die Plastizität durch Verformung des Tones zu bestimmen, gab er als Maß für die Plastizität den Feuchtigkeitsbereich an, in dem der Ton verformbar ist. Hierzu legte Atterberg zwei Endwerte fest:

1. Die Fließgrenze, die die Grenze zwischen flüssiger und plastischer Konsistenz charakterisiert.

2. Die Ausrollgrenze, die die Grenze zwischen fester und plastischer Konsistenz angibt.

Beide Werte werden als prozentualer Feuchtigkeitsgehalt bezogen auf die Menge des getrockneten Tons angegeben. Die Differenz von Ausrollwert und Fließwert definierte Atterberg als Plastizitätszahl.

Die praktische Bestimmung der Endwerte geschieht nach Atterberg folgendermaßen:

In einer Porzellanschale mit rundem Boden und 10 bis 12 cm $\varnothing$ wird ein zerstoßener und gesiebter (0,2 mm Maschenweite) Ton mit Wasser im Überschuß angerührt. Zu dem Brei wird so lange trockenes Tonpulver gegeben, bis die mit einem Ni-Spatel zerteilten Hälften sich gerade noch berühren, wenn die Schale einige Male gegen den Handballen gestoßen wird. In diesem Zustand wird dem Ton-Wasser-Gemisch eine Probe entnommen und die Feuchtigkeit bestimmt. Dieses ist der Wert für die Fließgrenze.

Mit derselben Tonprobe wird die Ausrollgrenze ermittelt. Der feuchte Ton wird so lange auf einer Glasplatte zu Fäden von etwa 1 mm $\varnothing$ ausgerollt und wieder zusammengeknetet, bis sich infolge Feuchtigkeitsverlustes keine Fäden mehr ausrollen lassen und der Ton zerbröckelt. Der Feuchtigkeitsgehalt der Probe in diesem Zustand ist der Wert für die Ausrollgrenze.

Etwas bedenklich erschien uns die experimentelle Bestimmung der Fließgrenze: Nach Atterberg wird der zerstoßene und gesiebte Ton mit Wasser angerührt und dann so lange trockener Ton zugegeben, bis zwei geformte Hälften bei Erschütterungen gerade noch zusammenfließen. Hierbei ist nicht zu erwarten, daß alle Tonteilchen benetzt werden und gleichmäßig am Fließen teilnehmen. Außerdem handelt es sich bei einem Feuchtigkeitsgehalt, der in der Nähe der Fließgrenze liegt, nicht mehr um ein Fließen des Tones, sondern um ein Rutschen der Masse auf einigen wenigen Teilchen über den Boden der Schale. Damit wird die Bestimmung des Endzustandes schwierig und nicht ohne Willkür. Ein weiterer Nachteil für die Untersuchung der Fraktionen besteht darin, daß die Bestimmung der Fließgrenze, wie sie Atterberg vorschlägt, erhebliche Mengen an Substanz erfordert.

Für die Modifikation des Atterberg-Verfahrens von Casagrande (1932), bei dem die Fließgrenze zwar in einer Schale, aber unter Vermeidung des willkürlichen Stoßens gegen den Handballen bestimmt wird, gelten dieselben Einwände.

Die Meßmethode wurde daher abgeändert, und zwar wurde die Fließgrenze in einem Mikro-Reagenzglas von 8 mm $\varnothing$ bestimmt:

Zu einer getrockneten und abgewogenen Probe von 0,2 bis 0,5 g Substanz läßt man

Wasser aus einer 1-cm³-Bürette portionsweise zufließen und rührt das Gemisch mit einem Glasstäbchen sorgfältig um. Es wird so lange Wasser zugegeben, bis sich ein deutliches Fließen (kein Rutschen!) des Breies an der Wandung zeigt, wenn das Glas ständig leicht an einen Finger geklopft wird, wodurch eine thixotrope Verfestigung verhindert wird. Der Feuchtigkeitsgehalt, bei dem gerade noch kein Fließen beobachtet werden kann, wird als Wert für die Fließgrenze angenommen.

Die Bestimmung dieses Wertes ist recht genau (Fehlergrenze $< 5\%$), schnell (kein Trocknen zur Feuchtigkeitsbestimmung) und kann mit geringen Substanzmengen ausgeführt werden. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Substanz in dem mit einem Korken verschlossenen Reagenzglas mit etwas Wasser „eingeweicht“ werden kann, so daß wirklich alle Mineralteilchen bei der Messung benetzt sind.

Die Bestimmung der Ausrollgrenze wurde auf die gleiche Weise durchgeführt, wie sie Atterberg vorschlägt.

Da das Atterberg-Verfahren sich methodisch-physikalisch von solchen Meßverfahren der Praxis unterscheidet, welche die Verformbarkeit bestimmen, wurde die Atterberg-Methode wenigstens mit dem Verfahren von Leon zu korrelieren versucht, weil auch dieses nur geringe Substanzmengen benötigt. Eine Anzahl verschiedener plastischer Tone und Fraktionen ($< 0,3 \mu r$) einzelner Minerale wurden auf dreierlei Weise untersucht:

1. Atterberg-Methode mit der Fließgrenzbestimmung in einer Schale.

2. Atterberg-Methode mit der Fließgrenzbestimmung im Reagenzglas, modifiziertes Verfahren.

3. Leonsche Methode mit der Plastizitätsbestimmung durch Verformung von Kugeln.

In Tab. 2 sind die gemessenen Werte wiedergegeben.

Die Reihenfolge der Tone, geordnet nach den gemessenen Plastizitäten, unterscheidet sich bei dem ursprünglichen und modifizierten Atterberg-Verfahren nicht. Die Plastizitätswerte der Leonschen Methode ordnen sich qualitativ der Meßreihe ein, wobei die kleine Abweichung des Ziegeltons von Wiesloch und des Chodauer Kaolinit in der Reihenfolge der Tab. 2 noch auf die Meßungenauigkeit zurückgeführt werden kann.

Die Bestimmung des Plastizitätswertes für den Montmorillonit nach der Methode von Leon gestaltete sich schwierig, denn beim Kneten der Kugel fiel auf, daß der Montmorillonit nicht homogen plastisch wirkte;

Tabelle 2

A = Plastizitätszahl nach Atterberg
 B = Plastizitätszahl nach Atterberg, modifiziertes Verfahren
 C = Plastizitätszahl nach Leon. 10^{-3} cm kg

	A	B	C
Ziegelton, Niederursel	11	20	54
Ziegelton, Piazzola	13	27	103
Ziegelton, Marsciano	17	27	106
Ziegelton, Cisano Bergamasco	17	28	123
Ziegelton, Mantova	20	36	148
Ziegelton, Rossano	22	37	150
Ziegelton, Catania	23	39	162
Ziegelton, Wiesloch	27	46	223
Kaolinit, Chodau ($< 0,3 \mu$)	29	47	210
Halloysit, Eureka ($< 0,3 \mu$)	31	53	240
Halloysit, Djebel Debar ($< 0,3 \mu$)	65	90	290
Illit, Grundy County ($< 0,3 \mu$)	64	107	300
Montmorillonit, Zypern ($< 0,3 \mu$)	360	522	800

die ganze Probe schien vielmehr aus kleinen Kügelchen zu bestehen, was auch durch langes Kneten nicht zu beheben war. Vermutlich liegt hier eine Art von Aggregation vor, bei der sich um nicht benetzte Teilchen ein Film von feuchten Teilchen gelegt hat, die ihrerseits das Durchdringen von Wasser verhindern. Behoben wird diese Erscheinung durch größere Wasserzugabe und gleichzeitiges Rühren mit einem Glasstab oder einem Spatel.

Eine quantitative Korrelation der Meßwerte ist nicht möglich, was seine Ursache in den methodischen Unterschieden der Atterberg-Methode und des Verfahrens von Leon hat. Mit diesem Vergleich kann aber gezeigt werden, daß die Plastizitätswerte nach Atterberg den Werten von Leon qualitativ parallel verlaufen. Dieses ergänzt die Versuche von Atterberg, seine Werte mit den Meßwerten anderer Verfahren zu korrelieren (Atterberg, 1911).

Untersuchungen der Mineral-Fractionen

Die Plastizitätsmessungen an den Mineralfraktionen erfolgten nach der modifizierten Atterberg-Methode und mit destilliertem Wasser als flüssiger Phase. Von allen Messungen wurden Doppelbestimmungen durchgeführt, deren Werte maximal um 5% variierten.

Im Text sind graphische Darstellungen gegeben, in denen die gemessenen Plastizitätswerte gegen die spezifische Oberfläche aufgetragen sind. Da die Bestimmung absoluter Oberflächen schwierig und nur mit erheblichem apparativem Aufwand und unter Verwendung größerer Substanzmengen durch Adsorptionsmessungen möglich ist, konnten Oberflächenmessungen nur in wenigen Fällen durchgeführt werden (siehe Seite 8). Für die meisten Darstellungen wurde daher die Oberfläche berechnet.

Berechnungen der spezifischen Oberfläche von Tonmineralfraktionen wurden schon von v. Engelhardt (1943) und Whittaker (1939) unter der Annahme von scheibenförmigen bzw. quadratischen Teilchen durchgeführt. Für das geometrische Verhältnis (Dicke zu Breite) der Tonmineralteilchen wählten die Autoren einen wahrscheinlichen Wert. Da jene Berechnungen wegen des mehr oder weniger willkürlichen geometrischen Verhältnisses der Teilchen nur relativ sein können, wurde auf eine derartige Rechnung verzichtet und ohne Rücksicht auf die tatsächliche Gestalt der Tonteilchen die Oberfläche für Würfel mit einer Kantenlänge, die gleich dem mittleren Äquivalentdurchmesser ist, berechnet. Der Fehler, den man mit dieser Vereinfachung begeht, ist für die Darstellung nicht groß, so lange das Verhältnis von Dicke zu Breite, also das geometrische Verhältnis der Teilchen, für die einzelnen Fraktionen eines Minerals und auch innerhalb der Fraktionen verschiedener Minerale dasselbe bleibt. Die spezifische Oberfläche ist dann proportional der Teilchengröße und für eine bestimmte Fraktion aller untersuchten Minerale gleich groß. Da die spezifische Oberfläche blättchenförmiger Teilchen größer als die von würfelförmigen Teilchen ist, würden bei einer Darstellung der Plastizität gegen die absolute spezifische Oberfläche die Kurven unter Änderung ihrer Steigung auseinandergezogen, ohne daß sich an dem charakteristischen Kurvenverlauf etwas ändert (siehe unter Berücksichtigung des Abszissenmaßstabes die Abb. 1 und 5, ferner Tab. 4).

Die spezifische Oberfläche berechnet sich aus der Formel:

$$F_{\text{spez.}} = \frac{3}{r \rho}$$

r = Äquivalentradius der mittleren Korngröße einer Fraktion; dieser ist wegen des dekadischen logarithmischen Maßstabes gleich dem Numerus des arithmetischen Mittels.

ρ = Dichte der festen Substanz $\approx 2,6 \text{ g/cm}^3$ für alle untersuchten Minerale.

Die Zusammenstellung der für die verschiedenen Fraktionen berechneten spezifischen Oberflächenwerte zeigt folgende Tabelle:

Tabelle 3

Berechnete spezifische Oberfläche der Fraktionen

Fraktion	Mittlerer Äquivalentradius	Mittlere Oberfläche von 1 g Substanz
19,3–10,0 μ	15,5 μ	0,074 m ²
10,0–5,6 μ	7,5 μ	0,154 m ²
5,6–3,2 μ	4,2 μ	0,273 m ²
3,2–1,8 μ	2,4 μ	0,477 m ²
1,8–1,0 μ	1,3 μ	0,882 m ²
1,0–0,6 μ	0,75 μ	1,54 m ²
0,6–0,3 μ	0,42 μ	2,73 m ²

Kaolinite: In Abb. 1 sind die Plastizitätszahlen von fünf verschiedenen Kaoliniten gegen die berechnete spezifische Oberfläche aufgetragen. Die verschiedenen Kurven stimmen trotz der relativen Oberflächen in wesentlichen Punkten überein.

a) Abgesehen von den ein wenig abweichenden Werten für die größte Fraktion (6–3,2 μ) ergibt sich für alle Kaolinite eine lineare Abhängigkeit der Plastizitätszahlen von der Oberfläche.

b) Die verschiedenen Kaolinite zeigen in ihrem plastischen Verhalten keine wesentlichen Unterschiede;

die Geraden der fünf Kaolinitkurven sind parallel, d. h. ihre plastischen Eigenschaften stimmen bezüglich der Abhängigkeit von der berechneten spezifischen Oberfläche überein.

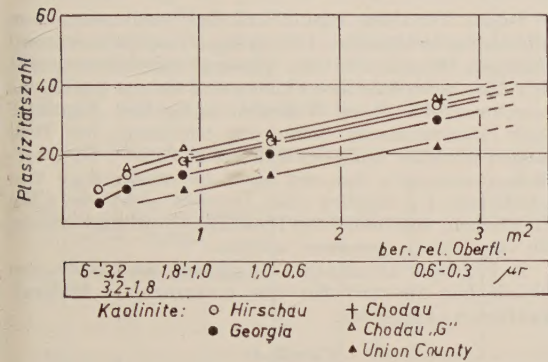


Abb. 1. Die Plastizitätszahlen verschiedener Kaolinite in Abhängigkeit von der berechneten relativen spezifischen Oberfläche. Die Fraktionsgrenzen sind in μ Äquivalentradius angegeben

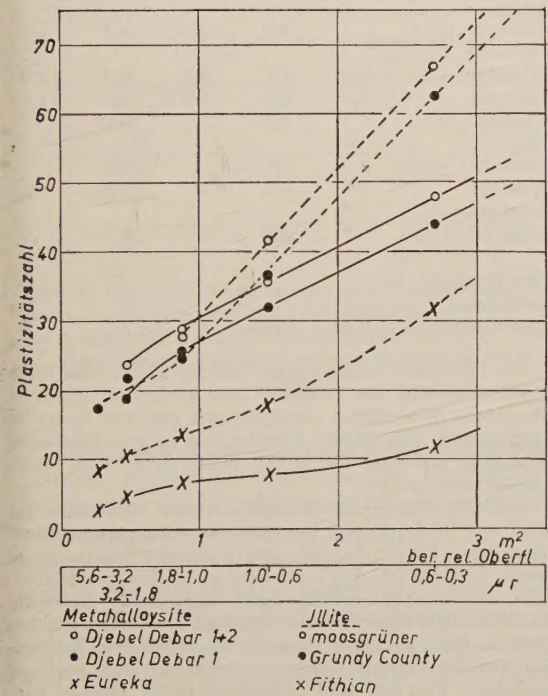


Abb. 2. Die Plastizitätszahlen verschiedener Metahalloysite (ausgezogene Kurven) und verschiedener Illite (gestrichelte Kurven) in Abhängigkeit von der berechneten relativen spezifischen Oberfläche. Die Kurven des Metahalloysits von Eureka und des Illits von Fithian verlaufen niedriger und nicht linear, weil in den Fraktionen dieser Minerale Kristallaggregate vorliegen. Die Fraktionsgrenzen sind in μ Äquivalentradius angegeben

Metahalloysite, Illite und Montmorillonite: In den Abb. 2 und 3 sind die Plastizitätszahlen der Metahalloysit-, Illit- und Montmorillonitfraktionen gegen die berechnete spezifische Oberfläche aufgetragen.

Ein Teil der untersuchten Minerale zeigt wie bei den Kaoliniten eine lineare Abhängigkeit von der berechneten spezifischen Oberfläche und eine gute Übereinstimmung mit gleichartigen Mineralen. Dagegen ma-

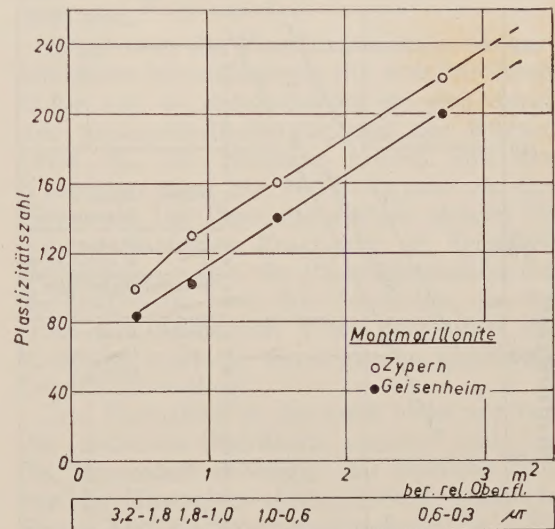


Abb. 3. Die Plastizitätszahlen verschiedener Montmorillonite in Abhängigkeit von der berechneten relativen spezifischen Oberfläche. Die Fraktionsgrenzen sind in μ Äquivalentradius angegeben

chen bei den Illiten der Illit von Fithian und bei den Metahalloysiten der Metahalloysit von Eureka (Abb. 2) eine Ausnahme, weil ihre Kurven weder linear sind, noch parallel zu den Kurven gleichartiger Minerale verlaufen. Diese Mineralfraktionen enthalten zu einem erheblichen Teil Aggregate; dies trifft auch für die beiden größten Fraktionen des Illits von Grundy County zu. Mit abnehmender Korngröße wird der mengenmäßige Anteil an Aggregaten geringer, so daß bei den kleinsten Korngrößen eine Angleichung der Kurven aggregatreicher Minerale an die Kurven aggregatfreier Minerale stattfinden sollte; dies wird in der Tat beobachtet (Abb. 2), weil die Steigung der Kurven zu kleinsten Korngrößen hin zunimmt.

Quarz und Feldspat: Die Messungen an den Quarz- und Feldspatfraktionen zeigten, daß die Plastizitätszahl auch den Wert 0 annehmen kann:

Während die Fließgrenze für alle Fraktionen noch ohne Schwierigkeiten und sehr genau gemessen werden konnte, war die Bestimmung der Ausrollgrenze äußerst schwierig. Es konnten überhaupt keine Röllchen geformt werden, da diese immer zu einer Art Band auseinanderliefen. Der erforderliche Wassergehalt war gleich oder sogar noch etwas größer als der für die Fließgrenze bestimmte Wert. Die untersuchten Quarz- und Feldspatfraktionen zeigen daher in Wasser keine Plastizität; in apolaren Flüssigkeiten dagegen ist feines Quarzpulver plastisch (Winkler, 1938).

Vergleich verschiedener Minerale: Um die plastischen Eigenschaften der verschiedenen aggregatfreien Mineralarten zu vergleichen, wurden in Abb. 4 die Geraden verschiedener Minerale, welche die Abhängigkeit der Plasti-

zitätszahl von der berechneten Oberfläche wiedergeben, zusammengestellt. Man sieht, daß sich die verschiedenen Tonminerale in

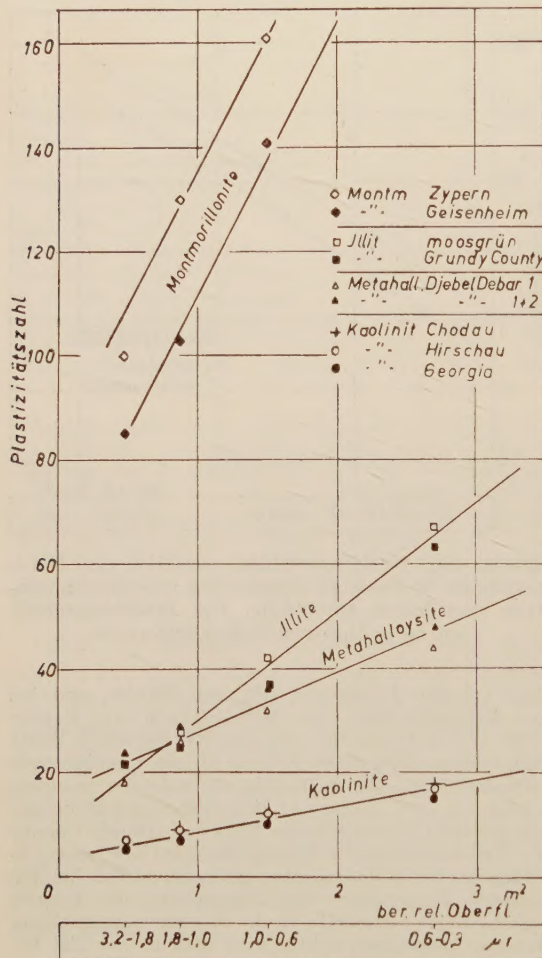


Abb. 4. Die Plastizitätszahlen aggregatfreier Minerale verschiedener Art in Abhängigkeit von der berechneten relativen spezifischen Oberfläche. Die Fraktionsgrenzen sind in μ Äquivalentradius angegeben

ihrem plastischen Verhalten deutlich voneinander unterscheiden, denn die Zunahme der Plastizität mit abnehmender Korngröße (Steigung der Geraden) ist für die einzelnen Minerale unterschiedlich; der Unterschied der Steigungen ist zwischen Kaolinit und Metahalloysit gering, größer zwischen Metahalloysit und Illit und sehr groß zwischen Illit und Montmorillonit.

Darstellungen der Plastizitätswerte gegen die gemessenen Oberflächen

An einigen Mineralfraktionen wurden Oberflächenmessungen durchgeführt, um die Abhängigkeit der Plastizität von der tatsäch-

lichen Oberfläche festzustellen. Die Bestimmung der absoluten Oberfläche erfolgte nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller.

Dieses Verfahren beruht auf der Bestimmung von Adsorptionsisothermen bei tiefen Temperaturen und niedrigen Drucken. Aus der Adsorptionsisothermen läßt sich das adsorbierte Gasvolumen und daraus die Fläche berechnen, die dieses Volumen unter der Annahme einer einmolekularen Bedeckung einnimmt. Die Messungen erfolgten mit Stickstoff als Meßgas*). Da Oberflächenmessungen nur mit einer Substanzmenge von mindestens 1 g möglich sind, konnten nicht von allen Fraktionen, von denen die Plastizität bestimmt wurde, die Oberflächen gemessen werden.

In folgender Tabelle sind die gemessenen spezifischen Oberflächen (in m^2) für die untersuchten Mineralfraktionen angegeben:

Tabelle 4

Fraktionen in μ Äquivalentradius	3,2-1,8	1,8-1,0	1,0-0,6	0,6-0,3	< 0,3
Quarz					
Dörentrup		1,5	2,2	3,1	
Kaolinite					
Hirschau	3,0	4,1	5,8	9,2	12,9
Georgia	3,0	3,5	4,8	8,0	11,5
Chodau „G“		4,0		9,0	
Illite					
Grundy County		3,7		8,5	
Fithian		6,3		7,9	
Metahalloysit					
Djebel Debar 1		4,9		9,6	
Zum Vergleich die berechneten relativen Oberflächen	0,48	0,88	1,5	2,7	

Die Oberflächenmessungen mit der B.E.T.-Methode erfassen sowohl die „äußere“ als auch die „innere“ Oberfläche (Oberfläche von Spürungen und von Poren in Aggregaten). Für unsere Zwecke war es von Interesse, ob und in welchem Verhältnis beide Arten von Oberflächen vorliegen.

Bei den untersuchten aggregatfreien Mineralen ist nicht mit feinen Poren, sondern nur mit Spaltsprünge zu rechnen. Da die Ausdehnung derartiger Spaltsprünge häufig so klein ist, daß zwar die kleinen Stickstoffmoleküle, nicht aber voluminösere organische Moleküle (Stearinsäure) innerhalb der Spürungen adsorbiert werden können, kann man aus einer unterschiedlichen Adsorption auf das Vorhandensein solcher feiner Spaltsprünge schließen. Von Orr und Bankston (1952) wurden verschiedene Kaolinite nach der B.E.T.-Methode und einem anderen Verfahren, bei dem die Adsorption aus einer Stearinsäurelösung gemessen wird, untersucht. Sie erzielten eine gute Übereinstimmung der Oberflächenwerte, woraus man schließen kann, daß in Kaoliniten und wahrscheinlich auch in den anderen aggregatfreien Mineralen kaum feine Spürungen vorliegen, bzw. daß der Anteil ihrer Oberfläche an der Gesamtoberfläche nur äußerst gering ist.

*) Die B.E.T.-Apparatur wurde uns freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. H. Kautsky, dem Direktor des Instituts für Siliziumchemie der Universität Marburg, zur Verfügung gestellt, wobei Herr Dipl.-Chem. H. Pflieger in dankenswerter Weise bei der Ausführung der Versuche behilflich war.

Bei den aggregatreichen Mineralen muß jedoch mit einem Anteil an „innerer“ Oberfläche gerechnet werden. Dieser macht sich bei den Plastizitäts- und den folgenden Thixotropie-Untersuchungen in der Weise bemerkbar, daß bei gleicher Plastizitätszahl die gemessenen Oberflächen der aggregatreichen Minerale größer als die der aggregatfreien Minerale sind. Das bedeutet, daß die „innere“ Oberfläche der in einem Aggregat vorhandenen Poren keinen oder nur einen geringen Beitrag zur Plastizitätszahl liefert.

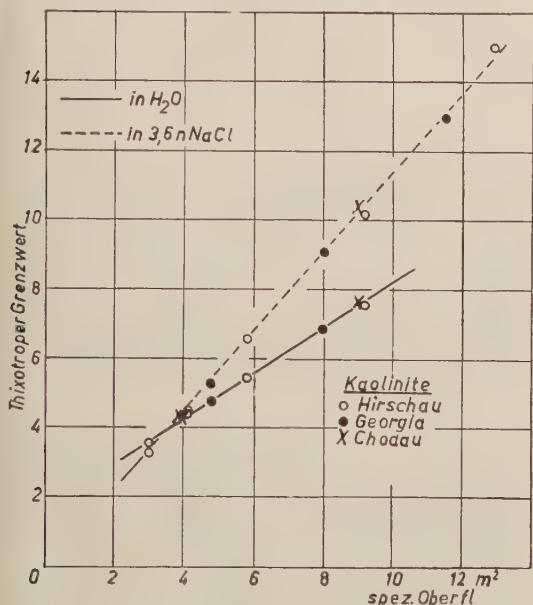


Abb. 5. Die thixotropen Grenzwerte verschiedener Kaolinite im System mit H₂O (ausgezogene Gerade) bzw. im System mit 3,6-n-NaCl-Lösung (gestrichelte Gerade) in Abhängigkeit von der gemessenen spezifischen Oberfläche

Die graphische Darstellung der Plastizitätszahlen gegen die gemessenen Oberflächenwerte für die Kaolinite (Abb. 5) zeigt, daß sich die verschiedenen Kaolinite in ihrem plastischen Verhalten *nicht* unterscheiden, denn die Meßpunkte liegen auf einer Geraden. (Die Plastizität der Fraktionen des fireclay-Minerals Frantex B konnte wegen der geringen Substanzmengen nicht untersucht werden.)

Die Kurven verschiedener aggregatfreier Illite oder Metahalloysite oder Montmorillonite laufen bei der Darstellung der Plastizitätszahlen gegen die *berechnete* Oberfläche – wie bei den Kaoliniten – parallel zueinander. Daher wird man annehmen können, daß die Kurven gleichartiger Minerale in derselben Weise wie bei den Kaoliniten bei der Darstellung der Plastizitätszahlen gegen die *absolute* Oberfläche zusammenfallen. Das würde bedeuten, daß verschiedene Vorkommen der gleichen Mineralart, also verschiedene Illite,

verschiedene Metahalloysite und Montmorillonite bei gleicher spezifischer Oberfläche das gleiche plastische Verhalten zeigen, vorausgesetzt, daß jeweils gleiche Kationen adsorbiert sind.

Trägt man die Plastizitätszahlen der *verschiedenen* Minerale gegen die absolute Oberfläche auf, so unterscheiden sie sich durch eine unterschiedliche Steigung der Kurven (Abb. 5). Die Steigung nimmt von den Kaoliniten über die Metahalloysite zu den Illiten zu. Die Plastizitätszahlen steigen für die verschiedenen Fraktionen in derselben Reihenfolge, wobei die Plastizitätszahlen der Metahalloysite etwa den doppelten, die der Illite den dreifachen Wert derjenigen der Kaolinite besitzen, wenn gleiche spezifische Oberfläche vorliegt.

Die Plastizität ist demnach nicht nur von der Größe der Oberfläche, sondern auch von der Mineralart abhängig. Als Faktoren, die von der Mineralart abhängig sind, kämen in Frage: Das Kationenaustauschvermögen, die chemische Zusammensetzung der Kristalle, die Form der Teilchen und bei einigen Mineralen (z. B. Montmorillonite) die Quellfähigkeit. Ihr Einfluß soll im folgenden kurz diskutiert werden.

Einfluß des Kationenaustauschvermögens

Endell, Hofmann und Wilm (1933) bestimmten die Plastizität und das Kationenaustauschvermögen verschiedener Tone, wobei sie ein Ansteigen der Plastizitätswerte mit steigendem Austauschvermögen beobachteten. Bei jenen Untersuchungen wurden die spezifische Oberfläche und der Mineralbestand nicht bestimmt, so daß sie keinen endgültigen Beweis für den Einfluß des Kationenaustauschvermögens auf die Plastizität liefern können.

Um zu klären, ob die Plastizität durch das Kationenaustauschvermögen beeinflusst wird, wurden an verschiedenen reinen, aggregatfreien Mineralpulvern von *gleicher spezifischer Oberfläche* die Austauschkapazität und die Plastizität bestimmt (Tab. 5).

Von je einem Kaolinit, Metahalloysit und Illit wurden Korngrößenmischungen mit der gleichen spezifischen Oberfläche von 12,2 m² (gemessen nach der B.E.T.-Methode) hergestellt. Der zur Verfügung stehende Montmorillonit war so feinkörnig, daß die Montmorillonitprobe eine um den Faktor 1,5 größere spezifische Oberfläche besitzt. Es erwies sich jedoch auf Grund der Versuchsergebnisse als statthaft, die Meßwerte des Montmorillonits auf die spezifische Oberfläche von 12,2 m², wie sie die anderen Mineralproben haben, umzurechnen.

Von den gesamten Proben wurde neben dem Kationenaustauschvermögen und der Plastizität auch

Tabelle 5

Mineralart Herkunft	Spezifische Oberfläche (m ²)/g	Plastizitätszahl		Thixotroper Grenzwert		Kationenaustauschvermögen mVal/100 g gegenüber	
		3,6-n- NaCl	dest. Wasser	3,6-n- NaCl	dest. Wasser	NH ₄ -Azetat	dest. Wasser
Kaolinit, Chodau ...	12,2	92	27	14,2	9,6	9,5	8,0
Metahalloysit							
Djebel Debar	12,2	75	55	13,9	17,8	2,4	2,2
Illit							
Grundy County ...	12,2	96	94	14,1	13,9	18,6	9,3
Montmorillonit							
Zypern	12,2	100	300	14,5	24,3	64,4	60,4

das thixotrope Verhalten untersucht. Das Kationenaustauschvermögen wurde als *T*-Wert nach der folgenden Methode, wie sie in „Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists (1950)“ publiziert ist, bestimmt*):

In einer 1-n-NH₄-Azetatlösung werden alle adsorbierten Kationen gegen NH₄-Ionen eingetauscht. Die Fremdionen und die überschüssige NH₄-Azetatlösung wird dann mit Methanol ausgewaschen, bis sich im Filtrat keine NH₄-Ionen mehr nachweisen lassen. Die adsorbierte NH₄-Menge wird durch Überdestillieren im Wasserdampfstrom als NH₃ bestimmt.

Die Austauschkapazität steigt in der Reihenfolge: Metahalloysit, Kaolinit, Illit, Montmorillonit (Tab. 5, Spalte 7).

Diese Werte für die Austauschkapazität geben die Menge an adsorbierten, austauschfähigen Kationen in einer 1-n-NH₄-Azetatlösung an. (Das Auswaschen mit Methanol verändert das Gleichgewicht von adsorbierten Ionen und 1-n-NH₄-Azetatlösung nicht.)

Da zu erwarten war, daß die Menge der in destilliertem Wasser adsorptiv gebundenen Ionen geringer als die in der Elektrolytlösung adsorbierte Menge ist, wurde das Kationenaustauschvermögen auch gegenüber destilliertem Wasser bestimmt.

Die Proben mit den adsorbierten NH₄-Ionen wurden in diesem Falle mit destilliertem Wasser statt Methanol ausgewaschen. Die Ergebnisse zeigt Tab. 5, Spalte 8. Mit steigender Austauschkapazität ergibt sich qualitativ wieder die Reihenfolge: Metahalloysit, Kaolinit, Illit, Montmorillonit. Aber quantitativ ist ein starker Unterschied vorhanden, weil die Menge an adsorbierten Ionen in destilliertem Wasser bei der Probe des Illits wesentlich niedriger ist. Bei den anderen Mineralen besteht nur ein geringer Unterschied zwischen den Werten, welche durch Auswaschen mit Methanol bzw. destilliertem Wasser erhalten worden sind.

In weiteren Versuchen wurde nun die Plastizitätszahl jener Mineralpulver gleicher spezifischer Oberfläche in destilliertem Wasser

und in einer 3,6-n-NaCl-Lösung bestimmt. (Bei der Bestimmung der Ausrollgrenze für die Plastizitätszahl wurde ein Auskristallisieren der NaCl-Lösung nicht beobachtet.) Außer der Plastizität wurde auch der thixotrope Grenzwert ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Man erkennt folgendes:

1. In 3,6-n-NaCl-Lösung zeigen Kaolinit, Illit und Montmorillonit praktisch die gleiche Plastizität, während diejenige des Metahalloysits geringer ist. Die thixotropen Grenzwerte der verschiedenen Minerale in 3,6-n-NaCl-Lösung sind einschließlich der des Metahalloysits gleich groß. Die geringen Unterschiede liegen innerhalb der Fehlergrenze. Das bedeutet, daß in einer starken Elektrolytlösung (3,6-n-NaCl) der thixotrope Grenzwert für alle diese Minerale und daß auch die Plastizitätszahl für alle untersuchten Minerale mit Ausnahme des Metahalloysits *nur* von der spezifischen Oberfläche abhängen.

2. In destilliertem Wasser unterscheiden sich die Plastizitätszahlen und die thixotropen Grenzwerte der verschiedenen Minerale. Vergleicht man die in destilliertem Wasser mit den in 3,6-n-NaCl-Lösung gemessenen Werten, so bleiben nur bei dem Illit die Plastizitätszahlen und auch die thixotropen Grenzwerte unverändert. Die Plastizitäts- und Thixotropiewerte des Montmorillonits sind in destilliertem Wasser größer, bei dem Kaolinit kleiner. Bei dem Metahalloysit ist die Plastizitätszahl in destilliertem Wasser kleiner als in 3,6-n-NaCl-Lösung, während der thixotrope Grenzwert in H₂O größer ist.

3. Eine Korrelation der Plastizitätszahlen und der thixotropen Grenzwerte mit den Werten für das Kationenaustauschvermögen ist nicht möglich; denn die aus einer starken Elektrolytlösung (1-n-NH₄-Azetat) adsor-

*) Herrn Prof. Dr. U. Hofmann danken wir für die Erlaubnis, die Bestimmungen des Kationenaustauschvermögens in dem Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt durchzuführen; Herrn Dipl. Chemiker H. Frühauf für die Unterstützung bei der Durchführung der Versuche.

bierte Kationenmenge ist bei den untersuchten Mineralpulvern gleicher spezifischer Oberfläche verschieden groß, während sich die thixotropen Grenzwerte in der starken Elektrolytlösung nicht unterscheiden; dasselbe gilt, mit Ausnahme des Metahalloysits, auch für die Plastizitätszahlen. Ferner unterscheiden sich die Plastizitäts- und Thixotropiewerte in destilliertem Wasser von denen in der Elektrolytlösung bei Kaolinit, Metahalloysit und Montmorillonit, obwohl die Menge an adsorbierten Ionen in einer starken Elektrolytlösung und in destilliertem Wasser jeweils fast gleich bleibt. Bei dem Illit ändert sich die Menge an adsorbierten Ionen stark, aber die Plastizitäts- und Thixotropiewerte sind gleich. Schließlich ist die Reihenfolge der einzelnen Minerale, wenn sie nach den im System mit H_2O bestimmten Plastizitäts- und Thixotropiewerten geordnet werden, nicht dieselbe wie diejenige Reihenfolge, die sich auf Grund der Werte des Kationenaustauschvermögens ergibt.

Einfluß der Teilchengestalt

Die Plastizitätswerte der Metahalloysite in H_2O sind für eine bestimmte spezifische Oberfläche etwa doppelt so groß wie diejenigen der Kaolinite, wovon man bekanntlich in der Keramik Gebrauch macht. Ob diese Tatsache auf die unterschiedliche Gestalt, nämlich Leistenform des Metahalloysits bzw. Blättchenform des Kaolinitis, zurückzuführen ist, ist zwar wahrscheinlich, kann aber an dem System mit H_2O nicht entschieden werden; denn z. B. blättchenförmige Illite haben bei gleicher spezifischer Oberfläche wiederum eine größere Plastizität als Kaolinit, so daß im plastischen System mit H_2O noch andere Faktoren eine Rolle spielen müssen. Im plastischen System mit konzentrierter Elektrolytlösung (3,6-n-NaCl) jedoch haben alle blättchenförmigen Minerale Kaolinit, Illit und sogar Montmorillonit bei gleicher spezifischer Oberfläche praktisch gleiche Plastizitätszahlen, während diejenige des leistenförmigen Metahalloysits um etwa 20% niedriger ist. Dieser Unterschied kann wohl nur durch die unterschiedliche Teilchengestalt erklärt werden.

Während – wie später noch ausführlicher nachgewiesen wird – bei der Thixotropie die Teilchengestalt keinen Einfluß hat, liegt also ein solcher bei der Plastizität vor. Dies wiederum wird dadurch verständlich, daß im Gegensatz zur thixotropen Sol-Gel-Umwandlung bei der plastischen Verformung ein gerichteter Druck auf die Masse ausgeübt

wird, der die Mineralteilchen gegeneinander verschiebt; bei dieser gerichteten Bewegung muß die Gestalt der Teilchen von Einfluß sein.

Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Kristalle

In einer konzentrierten Elektrolytlösung (3,6-n-NaCl) sind trotz unterschiedlicher Zusammensetzung der Minerale (Kaolinit, Illit und Montmorillonit) die Plastizitätszahlen gleich, wenn die spezifische Oberfläche gleich ist. Hier wirken sich also Unterschiede der chemischen Zusammensetzung nicht aus.

Im plastischen System mit destilliertem H_2O sind die Plastizitätszahlen für die genannten blättchenförmigen Minerale sehr unterschiedlich. Die Werte der Plastizität (vgl. Tab. 5 und Seite 7) sind jeweils charakteristisch für eine Mineralart, so daß im plastischen System mit einer starken Elektrolytlösung der chemisch strukturelle Bau der Minerale wohl von erheblichem Einfluß sein wird, zumal alle Mineralpulver durch das langwierige Fraktionieren in 0,01-n- NH_4 -OH-Lösung gleiche Ionen adsorbiert haben.

Einfluß der Quellfähigkeit

Hofmann, Fahn und Weiss (1957) haben die innerkristalline Quellung des Montmorillonits in Abhängigkeit von der Konzentration verschiedener Elektrolytlösungen ermittelt. Auf Grund ihrer Ergebnisse ergibt sich, daß Alkali-Montmorillonit in 3,6-n-NaCl-Lösung auf einen Basis-Schichtabstand von etwa 15 Å gequollen ist. Trotz dieser Quellung hat Montmorillonit im System mit 3,6-n-NaCl-Lösung fast die gleiche Plastizität und auch den gleichen thixotropen Grenzwert wie Illit und Kaolinit bei gleicher spezifischer Oberfläche. In diesem System hat also die Quellfähigkeit des Montmorillonits keinen Einfluß auf die Plastizität und Thixotropie.

Im System mit H_2O dagegen sind Plastizität und Thixotropie des Montmorillonits erheblich größer als die der anderen Minerale, was man auf die in Wasser stattfindende Quellung des Montmorillonits zurückführen möchte.

Wir sind anderer Meinung; denn wenn man bedenkt, daß bei gleicher spezifischer Oberfläche die Plastizitätszahl des nicht quellbaren Illits im System mit H_2O 3,5mal so groß ist wie die des Kaolinitis und die Plastizitätszahl des Montmorillonits auch nur 3,2mal größer ist als die des Illits, dann kann

wohl die kristalline Quellfähigkeit des Montmorillonits nicht von so entscheidendem Einfluß auf die Plastizität sein, wie man bisher meinte. Diese Überlegung führt auch für die Thixotropie zum gleichen Ergebnis.

Untersuchung der Thixotropie

Nach den bisherigen Untersuchungen (Literaturübersicht bei *Eitel*, 1954) sollen folgende Faktoren das thixotrope Verhalten beeinflussen:

- Größe der spezifischen Oberfläche
- Mineralart
- Teilchengestalt
- Art des Suspensionsmittels
- Art der adsorbierten Ionen
- Elektrolytkonzentration des Suspensionsmittels
- Versuchstemperatur.

Von *Winkler* (1938) wurde der Einfluß der Art des Suspensionsmittels und der adsorbierten Ionen, außerdem die Wirkung der Elektrolytkonzentration des Suspensionsmittels und von *Freundlich* (1935) und *Winkler* (1943) die Abhängigkeit von der Versuchstemperatur untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit soll auf Grund des thixotropen Verhaltens der Mineralfraktionen die Abhängigkeit der Thixotropie von der Mineralart und innerhalb der einzelnen Mineralarten von der Oberfläche ermittelt werden.

Untersuchungen der Fraktionen

Eine Untersuchung der Thixotropie in Abhängigkeit von der Mineralart und der Teilchengröße ist nur sinnvoll, wenn der Einfluß der anderen Faktoren, die die Thixotropie beeinflussen, konstant gehalten wird. Nach *Winkler* (1938) kann man am besten so vorgehen, daß man das thixotrope Verhalten in 3,6-n-NaCl-Lösung mißt, da bei dieser Elektrolytkonzentration ein vollständiger Austausch aller Fremdionen gegen Na-Ionen wahrscheinlich ist. Es wird dann also nicht nur die Art der adsorbierten Ionen und die Elektrolytkonzentration, sondern auch die Art des Suspensionsmittels konstant gehalten. Bei gleichbleibender Versuchstemperatur bleibt dann nur noch die Gestalt der Teilchen variabel. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde gezeigt, daß die Teilchengestalt *keinen* Einfluß auf das thixotrope Verhalten hat (siehe S. 15 und S. 18).

Die Abhängigkeit der Thixotropie von der Korngröße wurde bereits von *Winkler* (1938) an verschieden feinen Kaolinitpulvern verfolgt. Der thixotrope Grenzwert (als Maß für die Thixotropie) wurde in 3,6-n-NaCl-Lösung bestimmt und die gemessenen Werte gegen

die berechnete spezifische Oberfläche aufgetragen. Bei kleineren Korngrößen ergab sich eine lineare Abhängigkeit des thixotropen Grenzwertes von der Oberfläche. Ein wahrscheinlicher Einfluß durch das Mahlen der Proben blieb jedoch unberücksichtigt.

Zwecks Vervollständigung jener Untersuchungen wurde an verschiedenen, nicht gemahlten fraktionierten Mineralen die Abhängigkeit der Thixotropie von der Mineralart und für jede Mineralart von der Korngröße in 3,6-n-NaCl-Lösung als Suspensionsmittel verfolgt.

Für den Vergleich der Plastizitäts- und Thixotropieuntersuchungen war es erforderlich, das thixotrope Verhalten der Fraktionen auch in destilliertem Wasser zu untersuchen, da das in einer Elektrolytlösung gemessene thixotrope Verhalten nicht mit der im System mit H_2O gemessenen Plastizität verglichen werden kann.

Der thixotrope Grenzwert ist definiert als das Verhältnis des Flüssigkeitsvolumens zum Volumen der festen Substanz, bei einer Erstarrungszeit von 1 Minute. Es wurden Reagenzgläser von 8 mm lichter Weite benutzt.

Von jeder Messung wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt, deren Werte im allgemeinen nicht um mehr als 3% variierten. Bei Abweichungen von 5% und mehr wurde die Messung wiederholt.

Abhängigkeit von der Oberfläche

In den folgenden Darstellungen sind die thixotropen Grenzwerte meistens gegen die berechnete spezifische Oberfläche, wie sie schon für die Darstellungen der Plastizitäts-

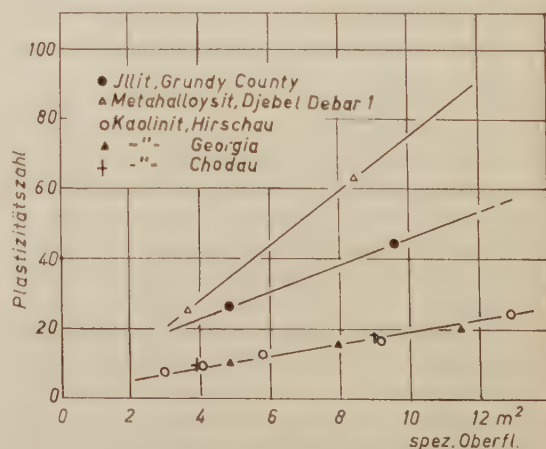


Abb. 6. Die Plastizitätszahlen aggregatfreier Kaolinite und anderer aggregatfreier Tonminerale in Abhängigkeit von der gemessenen spezifischen Oberfläche

messungen benutzt wurde, aufgetragen, weil gemessene Oberflächenwerte nur für wenige Fraktionen einiger Minerale vorliegen.

Kaolinite: In den Abb. 6a bzw. 6b sind die thixotropen Grenzwerte der Kaolinitfraktionen in 3,6-n-NaCl-Lösung bzw. in de-

tropen Grenzwerte bei vier der fünf Kaolinite linear proportional zur Oberfläche. Die Kurven des Hirschauer und die der beiden Chodauer Kaolinite überlagern sich fast, während die Kurve des Kaolinites von Georgia deutlich von den anderen getrennt, aber

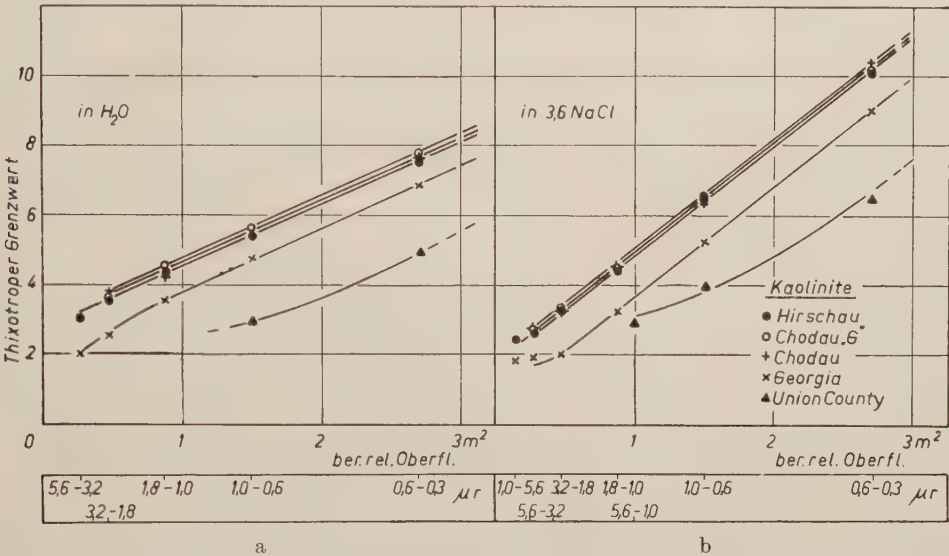


Abb. 7a und 7b. Die thixotropen Grenzwerte verschiedener Kaolinite im System mit H_2O (Abb. 7a) bzw. im System mit 3,6-n-NaCl-Lösung (Abb. 7b) in Abhängigkeit von der berechneten relativen spezifischen Oberfläche. Die Fraktionsgrenzen sind in μ Äquivalentradius angegeben

stilliertem Wasser gegen die berechnete spezifische Oberfläche dargestellt. Die Ähnlichkeit der beiden Diagramme ist auffallend. In beiden Suspensionsmitteln steigen die thixo-

auch parallel verläuft. Die Lage der einzelnen Kurven zueinander stimmt in beiden Suspensionsmitteln ebenfalls überein. Der einzige Unterschied besteht in der Steigung

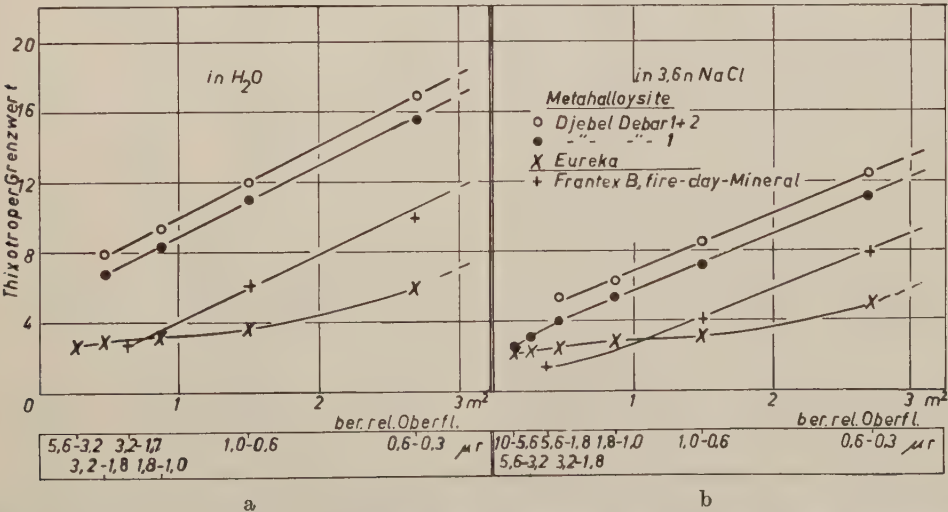


Abb. 8a und 8b. Die thixotropen Grenzwerte verschiedener Metahalloysite und eines fire-clay-Minerals im System mit H_2O (Abb. 8a) bzw. im System mit 3,6-n-NaCl-Lösung (Abb. 8b) in Abhängigkeit von der berechneten relativen spezifischen Oberfläche. Die Kurven des Metahalloysits von Eureka verlaufen niedriger und nicht linear, weil in den Fraktionen dieses Minerals Kristallaggregate vorliegen. Die Fraktionsgrenzen sind in μ Äquivalentradius angegeben

der Geraden, denn die Zunahme der thixotropen Grenzwerte ist mit steigender Oberfläche in destilliertem Wasser kleiner als in 3,6-n-NaCl-Lösung.

Die Ausnahme von dem einheitlichen Verhalten der verschiedenen Kaolinite macht

halloysite, Illite und Montmorillonite in 3,6-n-NaCl-Lösung und in destilliertem Wasser in Abhängigkeit von der berechneten spezifischen Oberfläche dargestellt.

Bei allen Mineralen findet man, wie beim Kaolinit, eine lineare Abhängigkeit von der

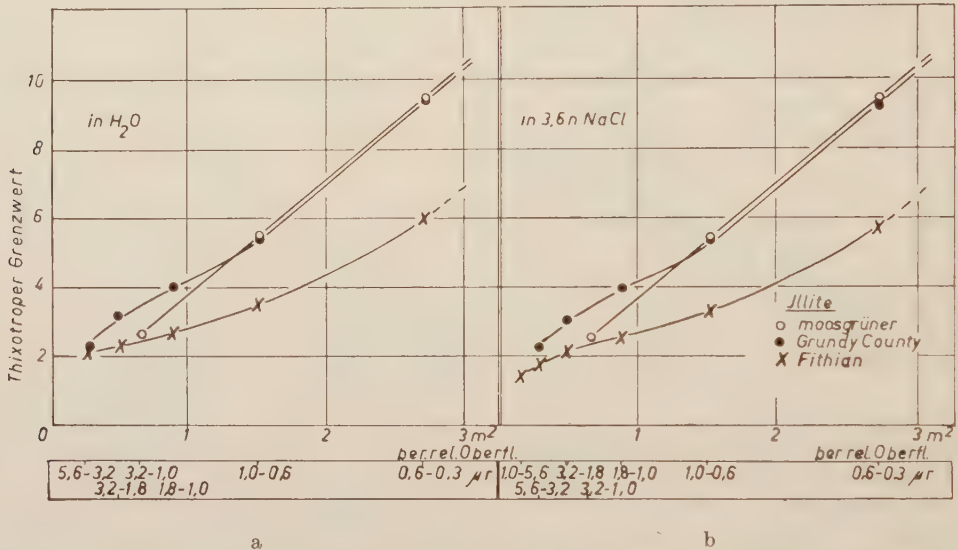


Abb. 9a und 9b. Die thixotropen Grenzwerte verschiedener Illite im System mit H_2O (Abb. 9a) bzw. im System mit 3,6-n-NaCl-Lösung (Abb. 9b) in Abhängigkeit von der berechneten relativen spezifischen Oberfläche. Die Kurven des Illits von Fithian verlaufen niedriger und nicht linear, weil in den Fraktionen dieses Minerals Kristallaggregate vorliegen. Die Fraktionsgrenzen sind in μ Äquivalentradius angegeben

der „poorly crystallized“ Kaolinit von Union County, was wahrscheinlich durch Aggregate bedingt ist.

Die Parallelität der Kurven ist – wie bei der Plastizität – auf die schematische Oberflächenberechnung zurückzuführen; denn bei der Darstellung der thixotropen Grenzwerte gegen die gemessene spezifische Oberfläche (siehe Abb. 7) liegen die Meßpunkte der verschiedenen Kaolinitfraktionen alle auf einer Geraden.

Das untersuchte fireclay Mineral „Frantex B“ unterscheidet sich von den Kaoliniten; die thixotropen Grenzwerte im System mit H_2O und im System mit 3,6-n-NaCl-Lösung in Abhängigkeit von der berechneten relativen spezifischen Oberfläche ergeben zwar Geraden, die jedoch den Geraden der Kaolinite in Abb. 6a und 6b nicht parallel verlaufen. Sie haben vielmehr dieselbe Steigung wie die entsprechenden Geraden der Metahalloysite in den Abb. 8a und 8b; sie sind daher zusammen mit den Metahalloysiten dargestellt.

Metahalloysite, Illite und Montmorillonite: In den Abbildungen 8a u. 8b, 9a u. 9b, 10 sind die thixotropen Grenzwerte der Meta-

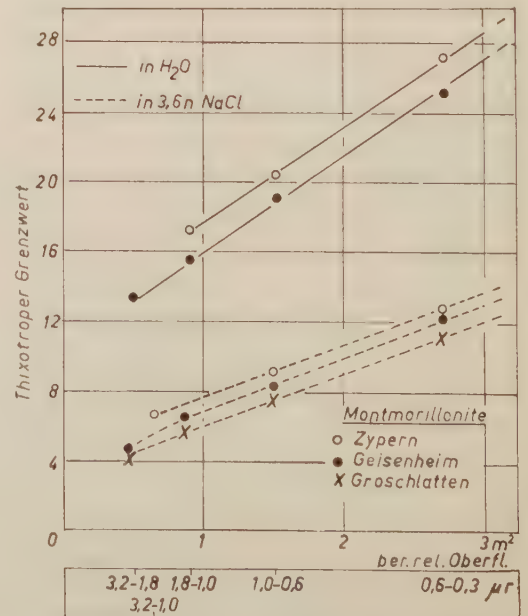


Abb. 10. Die thixotropen Grenzwerte verschiedener Montmorillonite im System mit H_2O (ausgezogene Geraden) bzw. im System mit 3,6-n-NaCl-Lösung (gestrichelte Geraden) in Abhängigkeit von der berechneten relativen spezifischen Oberfläche. Die Fraktionsgrenzen sind in μ Äquivalentradius angegeben

Oberfläche. Das Verhalten aller aggregatfreien Minerale einer Art stimmt völlig überein, weil auch hier wieder die Kurven einander parallel verlaufen.

Wie bei den Kaoliniten sind die thixotropen Grenzwerte in den Systemen mit NaCl-Lösung und destilliertem Wasser für die verschiedenen Minerale unterschiedlich: Während bei den Kaoliniten die thixotropen Grenzwerte in 3,6-n-NaCl-Lösung größer als in destilliertem Wasser sind, ist es jedoch bei den Metahalloysiten und Montmorilloniten gerade umgekehrt. Keinen Einfluß auf das thixotrope Verhalten scheint die Elektrolytlösung und auch die Art der adsorbierten Ionen bei den Illiten zu besitzen, weil in H_2O und in 3,6-n-NaCl-Lösung überraschenderweise gleiche Werte gemessen wurden.

Wie schon bei den Plastizitätsuntersuchungen weichen einige Minerale von dem geschilderten Verhalten verständlicherweise ab. Der thixotrope Grenzwert ist weder linear proportional der Oberfläche, noch sind Kurven parallel zu denen gleichartiger Minerale, was – wie bei der Plastizität – vor allem auf das Vorhandensein von Aggregaten zurückzuführen ist. Dies ist der Fall bei den größeren Fraktionen des Illits von Grundy County sowie bei allen Fraktionen des Illits von Fithian und des Metahalloysits von Eureka.

Quarz und Feldspat: Die Thixotropie be-

schränkt sich nicht auf Systeme mit blätchen- oder leistenförmigen Mineralteilchen, denn auch für die kleinsten Quarz- und Feldspatfraktionen ($1-0,6$; $0,6-0,3 \mu r$) mit ihren isometrischen Teilchen wurde sowohl in

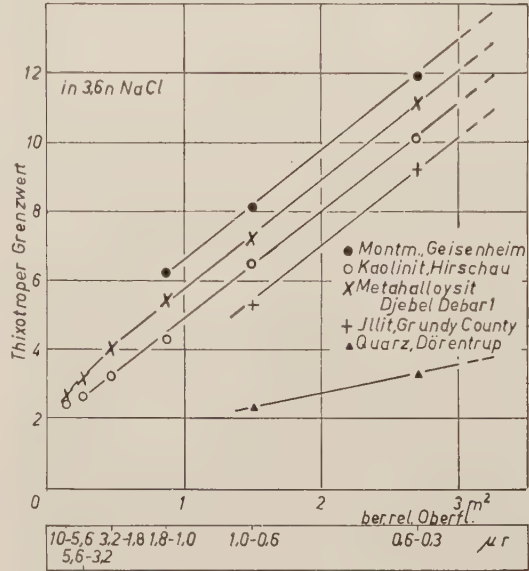


Abb. 11. Die thixotropen Grenzwerte aggregatfreier Minerale verschiedener Art im System mit 3,6-n-NaCl-Lösung in Abhängigkeit von der berechneten relativen spezifischen Oberfläche. Die Fraktionsgrenzen sind in μ Äquivalentradius angegeben

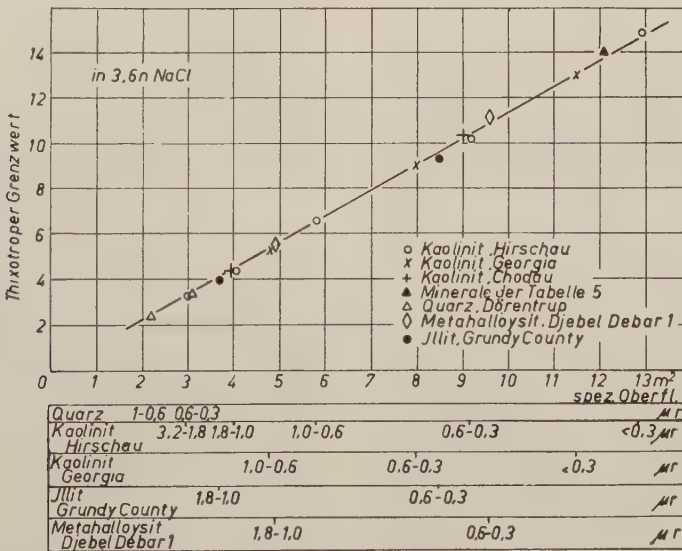


Abb. 12. Die thixotropen Grenzwerte aggregatfreier Minerale verschiedener Art im System mit 3,6-n-NaCl-Lösung in Abhängigkeit von der gemessenen spezifischen Oberfläche. Die Fraktionsgrenzen sind in μ Äquivalentradius angegeben. – Die in 3,6-n-NaCl-Lösung bestimmten thixotropen Grenzwerte der nicht fraktionierten Minerale Kaolinit, Metahalloysit, Illit und Montmorillonit (siehe Tab. 5), von denen mittels der B.E.T.-Methode die spezifischen Oberflächen zu $12,2 m^2$ bestimmt worden sind, liegen ebenfalls auf der gezeichneten Geraden und sind durch ein ausgefülltes Dreieck gekennzeichnet. Der Montmorillonit macht also keine Ausnahme von dem einheitlichen Verhalten der anderen Minerale

3,6-n-NaCl-Lösung als auch in destilliertem Wasser ein thixotroper Grenzwert gemessen. Dieses Ergebnis ergänzt die früheren Versuche Winklers (1938), wonach feinkörnige Quarzproben in organischen apolaren Flüssigkeiten thixotrope Eigenschaften besitzen.

Abhängigkeit von der Mineralart

Nachdem die Thixotropie der einzelnen Mineralarten in Abhängigkeit von der Korngröße geschildert wurde, soll nun das thixotrope Verhalten verschiedener aggregatfreier Minerale verglichen werden.

In Abb. 11 sind die Kurven der thixotropen Grenzwerte in 3,6-n-NaCl-Lösung von aggregatfreien Vertretern der einzelnen Mineralarten zusammengestellt. Die Kurven der Tonminerale sind parallel. Die Parallelität der Kurven ist auf die schematische Oberflächenberechnung zurückzuführen, was die Darstellung der thixotropen Grenzwerte gegen die nach der B.E.T.-Methode gemessenen Oberflächen beweist (Abb. 12). Die thixotropen Grenzwerte der Kaolinit-, Metahallosit-, Illit- und auch der Quarzfraktionen liegen alle auf einer Geraden. Es ist also damit nachgewiesen worden, daß alle untersuchten Mineralpulver bei gleicher spezifischer Oberfläche den gleichen thixotropen Grenzwert im System mit 3,6-n-NaCl-Lösung liefern. Das bedeutet, daß die Gestalt und auch die Masse der Teilchen, daß die freien Bindungen an den Bruchflächen und auch die chemische Zusammensetzung der festen Phase keinen Einfluß auf den thixotropen Grenzwert haben; sondern daß in 3,6-n-NaCl-Lösung der thixotrope Grenzwert allein durch die Größe der spezifischen Oberfläche bestimmt wird.

Läßt man die Elektrolytkonzentration variabel, indem man die thixotropen Grenzwerte in destilliertem Wasser mißt, so unterscheiden sich die einzelnen Minerale auf Grund der Steigungen ihrer Kurven (Abb. 13 und 14). Die Steigungen und auch die thixotropen Grenzwerte nehmen für die Fraktionen unterhalb $1 \mu r$ von den Kaoliniten über die Illite und Halloysite zu den Montmorilloniten hin zu.

Das thixotrope Verhalten in destilliertem Wasser hängt also nicht nur von der Oberfläche – wie bei den Versuchen in NaCl-Lösung – sondern auch von einem für die Mineralart spezifischen Faktor ab. Er kann sich in einer Verkleinerung der thixotropen Grenzwerte (wie bei den Kaoliniten) oder in einer Erhöhung (wie bei den Halloysiten und

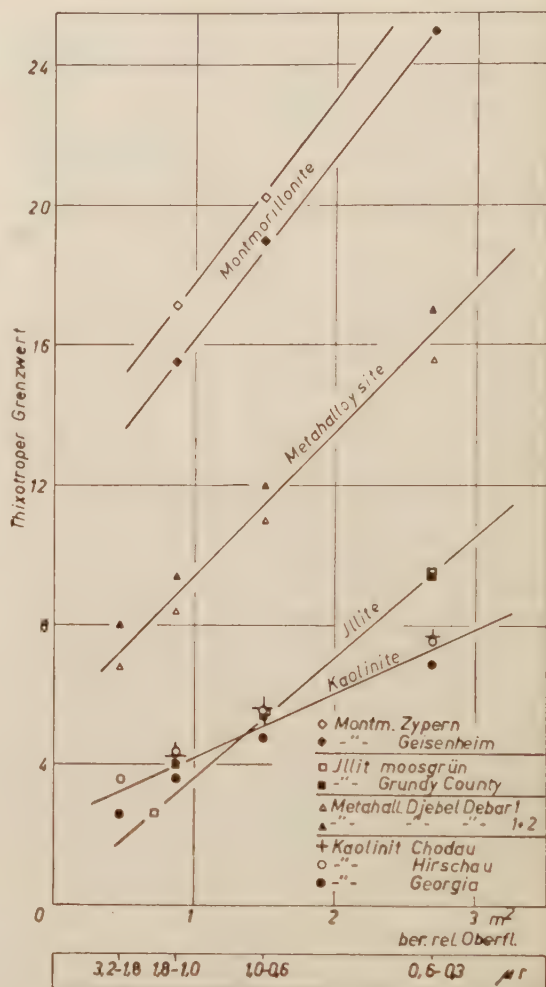


Abb. 13. Die thixotropen Grenzwerte aggregatfreier Minerale verschiedener Art im System mit H_2O in Abhängigkeit von der berechneten relativen spezifischen Oberfläche. Die Fraktionsgrenzen sind in μ Äquivalentradius angegeben

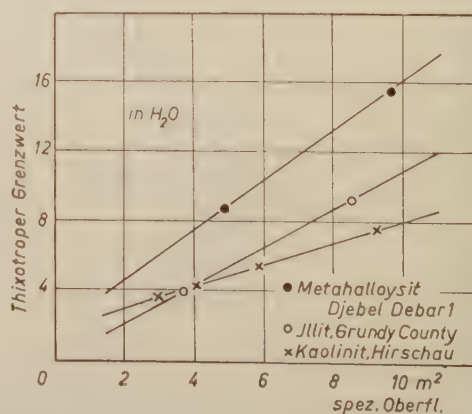


Abb. 14. Die thixotropen Grenzwerte aggregatfreier Minerale verschiedener Art im System mit H_2O in Abhängigkeit von der gemessenen spezifischen Oberfläche

Montmorilloniten) gegenüber denjenigen Werten auswirken, welche im System mit NaCl-Lösung erhalten werden.

Diskussion der Ergebnisse der Thixotropieuntersuchungen

Im folgenden sollen die einzelnen Ergebnisse zusammengestellt und diskutiert werden:

1. Alle untersuchten Minerale (Tonminerale, Quarz, Feldspat) zeigen bei hinreichend kleiner Korngröße in wäßrigen Suspensionsmitteln thixotrope Eigenschaften. Auf Grund der Untersuchungen von Winkler (1938) kann man dieses Ergebnis verallgemeinern: Alle kristallinen und amorphen Substanzen sind bei hinreichender Kleinheit der Teilchen in jeder Flüssigkeit thixotrop.

2. Die Thixotropie ist für alle aggregatfreien Minerale linear abhängig von der gemessenen spezifischen Oberfläche.

3. Die aggregatfreien Minerale einer Art unterscheiden sich in ihrem thixotropen Verhalten nicht; die einzelnen Vertreter zeigen die gleiche Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche, von der Art und der Elektrolytkonzentration des Suspensionsmittels wie auch von der Art der adsorbierten Ionen.

4a. Die verschiedenen untersuchten aggregatfreien Minerale haben in 3,6-n-NaCl-Lösung bei gleicher spezifischer Oberfläche den gleichen thixotropen Grenzwert. Das bedeutet, daß die Teilchengestalt, die Mineralart und das unterschiedliche Kationenaustauschvermögen keinen Einfluß auf den thixotropen Grenzwert haben. Der thixotrope Grenzwert ist im System mit einer starken NaCl-Lösung also nur von der Größe der Oberfläche abhängig.

4b. In destilliertem Wasser unterscheiden sich die verschiedenen Minerale in ihren thixotropen Eigenschaften bei gleicher spezifischer Oberfläche. Als Ursachen für das unterschiedliche thixotrope Verhalten kommen Unterschiede im chemisch strukturellen Bau der Minerale in Frage. Das Kationenaustauschvermögen und die Teilchengestalt beeinflussen – wie in der starken Elektrolytlösung (3,6-n-NaCl) – das thixotrope Verhalten nicht.

5. Die Abhängigkeit des thixotropen Grenzwertes von der Oberfläche kann in 3,6-n-NaCl-Lösung für alle untersuchten aggregatfreien Minerale durch eine einfache Beziehung ausgedrückt werden:

$$N = A \cdot F$$

N = thixotroper Grenzwert

$$A = \text{Konstante} = 1,14 \frac{1}{\text{cm}^2}$$

F = spezifische Oberfläche.

Das bedeutet, daß man mit Hilfe der in 3,6-n-NaCl-Lösung gemessenen thixotropen Grenzwerte die spezifische Oberfläche für alle Tonminerale und Tone bestimmen kann. Dies wäre eine sehr willkommene Ergänzung zur Bestimmung spezifischer Oberflächen, wenn man die Möglichkeit hätte, eindeutig zu entscheiden, daß keine Mineralaggregate vorliegen. Andererseits kann natürlich nach Bestimmung der spezifischen Oberfläche und des thixotropen Grenzwertes festgestellt werden, ob Aggregate vorhanden sind oder nicht. Denn wenn für ein Pulver mit feststellbarer spezifischer Oberfläche der thixotrope Grenzwert unterhalb der Geraden der Abb. 14 liegt, dann ist das Pulver aggregatfrei.

6a. Die Tatsache, daß der thixotrope Grenzwert in 3,6-n-NaCl-Lösung für alle Minerale ausschließlich von der Oberfläche abhängt, bedeutet, daß pro Flächeneinheit fester Substanz ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen im Gel nach einer Minute Erstarrungszeit festgehalten wird. In folgender Übersicht sind die spezifischen Flüssigkeitsvolumina in Abhängigkeit von der Mineralart und der Korngröße tabelliert.

Das spezifische Flüssigkeitsvolumen errechnet sich aus der Formel:

$$V_1 = \frac{N}{F \varrho}$$

V_1 = Volumen der Flüssigkeit, das von 1 cm² Oberfläche bei der Erstarrungszeit von 1 min festgehalten wird.

ϱ = spezifisches Gewicht, welches für alle untersuchten Minerale = 2,6 gesetzt wurde.

F = spezifische Oberfläche, d. h. Oberfläche von 1 g bei 105° getrockneter Substanz.

N = thixotroper Grenzwert.

Tabelle 6

Spezifische Flüssigkeitsvolumina in 10⁻⁴ cm³ für thixotropes System mit 3,6-n-NaCl-Lösung

Fraktionen in μ Äquivalent- radius	3,2–1,8	1,8–1,0	1,0–0,6	0,6–0,3	< 0,3
Quarz					
Dörentrup			0,42	0,42	
Kaolinit					
Hirschau	0,41	0,41	0,44	0,43	0,45
Metahalloysit					
Djebel Debar 1		0,43		0,45	
Illit					
Grundy County		0,42		0,42	

1 cm² Fläche hält also im rechnerischen Mittel eine Flüssigkeitsschicht von 0,43 μ r Dicke fest.

Die gute Übereinstimmung der Werte zeigt anschaulich, daß die Gestalt der Teilchen und die Mineralart in 3,6-n-NaCl-Lösung keinen Einfluß auf das thixotrope Verhalten besitzen. Es ist also nicht die Gestalt der Teilchen, sondern die dadurch bedingte größere oder kleinere Oberfläche, die das thixotrope Verhalten beeinflusst.

6b. In der folgenden Tabelle wird das spezifische Flüssigkeitsvolumen für die thixotropen Grenzwerte in destilliertem Wasser angegeben.

Tabelle 7

Spezifische Flüssigkeitsvolumina in 10^{-4} cm³ für thixotropes System mit H₂O

Fraktionen in μ Äquivalentradius	3,2–1,8	1,8–1,0	1,0–0,6	0,6–0,3
Quarz				
Dörentrup			0,30	0,26
Kaolinit				
Hirschau	0,46	0,41	0,37	0,32
Metahalloysit				
Djebel Debar 1		0,66		0,63
Illit				
Grundy County		0,42		0,42

Für die verschiedenen Minerale erhält man in dem System mit destilliertem Wasser unterschiedliche spezifische Flüssigkeitsvolumina, was im Gegensatz zu den thixotropen Systemen mit NaCl-Lösung steht.

Überraschend ist die Beobachtung, daß beim Kaolinit/H₂O-System die mittlere Schichtdicke der pro Flächeneinheit im thixotropen Gel festgehaltenen Flüssigkeitsmenge nicht konstant ist, wie bei den anderen Mineral/H₂O-Systemen, sondern mit steigender Größe der Einzelkristalle zunimmt. Eine Erklärung dieses Effektes, der z. B. beim Illit nicht auftritt, kann von uns noch nicht gegeben werden.

Zur Deutung der Thixotropie

Die Ursachen der thixotropen Sol-Gel-Umwandlung sind bisher keineswegs geklärt, und auch wir können noch keinen befriedigenden Vorschlag machen. Nur zu zwei häufig geäußerten Vorstellungen können wir auf Grund unserer Experimente kritisch Stellung nehmen. Es handelt sich um die folgenden Hypothesen:

a) Vor allem von v. Engelhardt (1943) wurde die Ansicht vertreten, daß in einem thixotropen Gel weitreichende anziehende und abstoßende Kräfte, die in unterschiedlicher Weise mit der Entfernung abnehmen, zwischen den Teilchen wirken und sie daher in

einem bestimmten Gleichgewichtsabstand halten; die Teilchen sollen sich also nicht berühren. Die anziehenden Kräfte sollen Kräfte sein, welche proportional der Masse der Teilchen sind, während die Abstoßungskräfte durch freie Ladungen an den Teilchenoberflächen bedingt sein sollen.

b) Nach der sogenannten „Kartenhaustheorie“ (Hofmann, 1952; Hofmann, Fahn und Weiss, 1957; Kuhn, 1932; Peter, 1949) sollen sich in einem thixotrop erstarrten Gel die Teilchen mit ihren Kanten unter Ausbildung eines sperrigen Gerüsts berühren. Dieses würde dann bei den blättchenförmigen Teilchen zur Ausbildung eines Kartenhauserüsts führen, bei den stäbchenförmigen Mineralen zu einem Leistengerüst und bei den Teilchen kugeligter Gestalt zu einer lockeren Kugelpackung. Die jeweiligen Zwischenräume sind mit Flüssigkeit ausgefüllt.

Die von uns durchgeführten Untersuchungen der Thixotropie zeigten, daß in einer 3,6-n-NaCl-Lösung der thixotrope Grenzwert nur von der Größe der spezifischen Oberfläche abhängt; denn es wird unabhängig von der Mineralart, der Größe und der Gestalt der Teilchen pro Flächeneinheit fester Phase ein ganz bestimmtes Flüssigkeitsvolumen im thixotropen Gel festgehalten. Das bedeutet im vorliegenden Fall, daß im rechnerischen Mittel jedes Teilchen von einer Flüssigkeitsschicht von 0,43 μ Dicke umgeben wird. Die Kräfte, die die thixotrope Gel-Festigkeit bewirken, können also nur Kräfte sein, welche linear proportional zur Oberfläche, also unabhängig von der Masse der Teilchen sind. Dieses Versuchsergebnis steht im Widerspruch zu der von v. Engelhardt (1943) vertretenen Ansicht.

v. Engelhardt kam zu seiner Vorstellung, daß die anziehenden Kräfte Massenkkräfte sein sollen, durch Auswertung der thixotropen Grenzwerte, die Winkler (1938) an Kaolinitpulvern verschiedener Feinkörnigkeit erhalten hatte, Betrachtet man jene experimentellen Daten, dann stellt man fest, daß die grobkörnige Kaolinitprobe (f), welche über 50 Gew.-% im Korngrößenbereich zwischen 56 und 32 μ Äquivalentradius enthielt, einen verhältnismäßig sehr kleinen thixotropen Grenzwert im System mit H₂O lieferte. Dieser niedrige thixotrope Grenzwert der grobkörnigsten Probe (f) ist es aber vor allem, welcher v. Engelhardt zu seiner Vorstellung führte, daß die „Anziehungskräfte nicht einfach der Oberfläche proportional sind; vielmehr sind die von Teilchen zu Teilchen wirkenden Kräfte von einer bestimmten Korngröße an um so stärker und damit die Teilchenentfernung um so geringer, d. h. der thixotrope Grenzwert ist um so kleiner, je voluminöser die Blättchen sind“*. Er schloß weiter: „Die Winklerschen Versuche ergeben also deutlich, daß es sich bei der Anziehung der Blättchen nicht um Oberflächen-, son-

*) Stark nach links unten abfallender Teil der in der Arbeit von v. Engelhardt in Abb. 3 gezeichneten Kurve.

dem um Massenkkräfte handelt“. – Wie gesagt, ist jener Schluß auf den relativ sehr niedrigen thixotropen Grenzwert der grobkörnigsten Kaolinitprobe (f) und – untergeordnet – auf den nur etwas zu niedrigen Grenzwert der nächstgrobkörnigsten Probe (e) zurückzuführen. Auf Grund unserer jetzigen Untersuchungen sind wir jedoch der Überzeugung, daß man jene beiden thixotropen Grenzwerte nicht für die von Engelhardt'sche Überlegung heranziehen darf; denn es ist wohl sicher, daß jene beiden gröbsten Proben Kristallaggregate enthielten und daher – wie wir jetzt wissen – einen erheblich niedrigeren thixotropen Grenzwert liefern als aggregatfreie Mineralpulver. Aus unseren jetzigen Ergebnissen an aggregatfreien Kaolinitfraktionen ergibt sich nicht nur für das System mit NaCl-Lösung, sondern auch für das System mit H_2O , daß eine der Masse der Teilchen proportionale Anziehungskraft für das Zustandekommen eines thixotropen Gels nicht wirksam sein kann.

Das Ergebnis unserer Untersuchungen steht ebenfalls im Widerspruch zu den Ansichten, denen die „Kartenhaustheorie“ zu Grunde liegt. Träfe diese zu, so müßte das dreidimensionale Teilchengerüst, das ein thixotropes Gel aufbauen soll, in Abhängigkeit von der Gestalt der Teilchen verschieden sperrig sein, d. h. es müßten in thixotropen Gelen blättchenförmiger, leistenförmiger und kugelig der Teilchen bei gleicher spezifischer Oberfläche verschiedene Flüssigkeitsmengen festgehalten werden. Das aber wurde gerade nicht beobachtet; denn blättchenförmige Montmorillonite, Illite und Kaolinite, Metahalloysite und sogar isometrische Quarzkörner geben bei gleicher spezifischer Oberfläche in 3,6-n-NaCl-Lösung den gleichen thixotropen Grenzwert.

Zusammenhang zwischen Plastizität und Thixotropie

Mehrfach schon ist die Vermutung geäußert worden, daß zwischen Plastizität und Thixotropie ein ursächlicher Zusammenhang bestehe. Im folgenden soll daher eine Korrelation der bei Plastizität und Thixotropie festgestellten Faktoren diskutiert werden.

Einfluß der Oberfläche

In H_2O wurde für alle Minerale eine Zunahme der plastischen Eigenschaften mit wachsender Oberfläche beobachtet. Die Plastizität ist für alle aggregatfreien Minerale linear abhängig von der spezifischen Oberfläche und kann durch die einfache Beziehung

$$P = AF + B$$

wiedergegeben werden.

P = Plastizitätszahl, F = spezifische Oberfläche, $A + B$ = Konstanten.

A und B bleiben für die Vertreter einer Mineralart konstant, unterscheiden sich aber bei den verschiedenen Mineralen.

Die Untersuchungen der Thixotropie im System mit H_2O lieferten ein völlig analoges Ergebnis wie für die Plastizität. Die Beziehung zwischen thixotropem Grenzwert und spezifischer Oberfläche läßt sich durch die analoge Formel

$$N = A'F + B'$$

ausdrücken.

Gleiche Mineralarten zeigen gleiches thixotropes Verhalten, während die Minerale verschiedener Art im System mit H_2O sich auf Grund der Proportionalität in Bezug auf die spezifische Oberfläche unterscheiden (A' und B' verschieden).

Einfluß der Teilchengestalt

Die Teilchengestalt hat einen Einfluß auf die Plastizität (siehe Seite 11), aber keinen auf die Thixotropie (siehe Seite 15). Dieses resultiert nicht aus einem grundsätzlichen Unterschied der beiden Eigenschaften, sondern aus der Tatsache, daß die plastische Verformung unter gerichteter Bewegung vor sich geht, die thixotrope Sol-Gel-Umwandlung dagegen die Fixierung richtungsloser Bewegung (Brownsche Bewegung) der Teilchen in einem Ruhezustand bedeutet. Die plastische Verformung im allgemeinen wie auch die Plastizitätsmessung im speziellen (auch die Atterbergmethode) ist mit einer gerichteten Bewegung der Masse und damit der Teilchen gegeneinander verbunden. Es ist einleuchtend, daß sich dreidimensional regellos angeordnete Teilchen gegenüber einer Schubkraft jeweils anders verhalten werden, wenn ihre Gestalt stäbchen-, blättchenförmig oder kugelig ist. Die gerichtete Bewegung kugelig der Teilchen gegeneinander in einem unperiodisch angeordneten konzentrierten System fest/flüssig ist offenbar unter Aufrechterhaltung des Zusammenhanges der Masse (plastische Formung) nur dann möglich, wenn die Bindung zwischen den Teilchen relativ stark ist. Dies ist in apolaren Flüssigkeiten der Fall, aber nicht in H_2O ; denn in jenen Flüssigkeiten sind Quarzpulver von z. B. 0,6–0,3 μr plastisch, während die gleichen Quarzpulver in H_2O nicht plastisch sind. Sie sind jedoch auch in H_2O deutlich thixotrop, wenn auch der thixotrope Grenzwert erheblich kleiner ist als in apolaren Flüssigkeiten. Daraus kann gefolgert werden, daß sowohl im thixotropen als auch im plastischen System Quarz/ H_2O die gleichen bindenden Oberflächenkräfte wirksam sind, die jedoch nicht ausreichen, um bei gerichteter Beanspruchung den Zusammenhalt der Masse zu erhalten. Mit anderen Worten, die Plasti-

azität der kleinen Quarzkörner in H_2O ist so gering, daß sie nicht mehr gemessen werden kann. Es äußert sich hierin der plastizitätsmindernde Einfluß der annähernd kugeligen Gestalt. Es ist bereits vorher (Seite 10, Tab. 5, Spalte 3) darauf hingewiesen worden, daß auch eine leistenförmige Gestalt die Plastizität vermindert.

Einfluß der Mineralart

Um den Einfluß der Mineralart auf Thixotropie und Plastizität zu erkennen, ist es am besten, nur die blättchenförmigen Minerale heranzuziehen, damit der Einfluß anderer Teilchenformen (der ja für die Plastizität nachgewiesen ist) ausgeschlossen wird. In 3,6-n-NaCl-Lösung zeigen die Minerale Kaolinit, Illit und Montmorillonit bei gleicher spezifischer Oberfläche den gleichen thixotropen Grenzwert, also keine Abhängigkeit von der Mineralart. Für die Plastizität gilt dasselbe.

In dem System mit H_2O ist bei der Thixotropie und auch bei der Plastizität ein Einfluß der Mineralart wirksam, denn die Minerale verschiedener Art unterscheiden sich trotz gleicher spezifischer Oberflächen in ihren Thixotropie- und Plastizitätswerten (Tab. 5). Der thixotrope Grenzwert und auch die Plastizitätszahl des Kaolinit sind in H_2O kleiner als die in der Elektrolytlösung gemessenen Werte; bei dem Montmorillonit ist es gerade umgekehrt, während bei dem Illit die Thixotropie- und Plastizitätswerte in beiden Systemen konstant bleiben. Die

Mineralart beeinflusst also in dem System mit H_2O Thixotropie und Plastizität in gleicher Weise.

Einfluß der Art und Konzentration der in Lösung befindlichen Ionen

In verschiedenen und verschieden starken Elektrolytlösungen sind die Werte der Plastizität und Thixotropie verschieden, d. h. Art und Menge der Ionenbelegung und der Ionen in der flüssigen Phase üben auf beide Eigenschaften einen Einfluß aus. Ob dieser jedoch für die Thixotropie im gleichen Sinne erfolgt wie für die Plastizität, war noch nicht geklärt, weil die bisherigen Publikationen einander widersprechen.

Messungen von *Endell, Fendius und Hofmann* (1934) ergaben, daß die Plastizität von Ca-Kaoliniten etwas höher ist als die von Na-Kaoliniten. Im Gegensatz hierzu vertreten *Tereschenko und Dudavski* (1935) die Ansicht, daß Ionen niedriger Valenz die Plastizität von Tonen erhöhen. Nach *Whittaker* (1939) sind H-Tone plastischer als alle anderen kationenbelegte Tone. *Jasmond* (1955) dagegen gibt an, daß Na-Montmorillonite sehr hoch plastisch sind, während H-Montmorillonite zähe Massen mit geringerer Plastizität bilden und Ca-Montmorillonite eine Zwischenstellung einnehmen.

Die Abhängigkeit der Thixotropie von der Konzentration und der Art der adsorbierten und in Lösung befindlichen Ionen untersuchte *Winkler* (1938, 1943) an Kaolinit und Montmorillonit. Es ergab sich, daß die einwertigen Ionen die Thixotropie erhöhen, die zweiwertigen im allgemeinen den Wert erniedrigen. Die Werte verändern sich nur bis zu einer bestimmten Molarität der Lösung

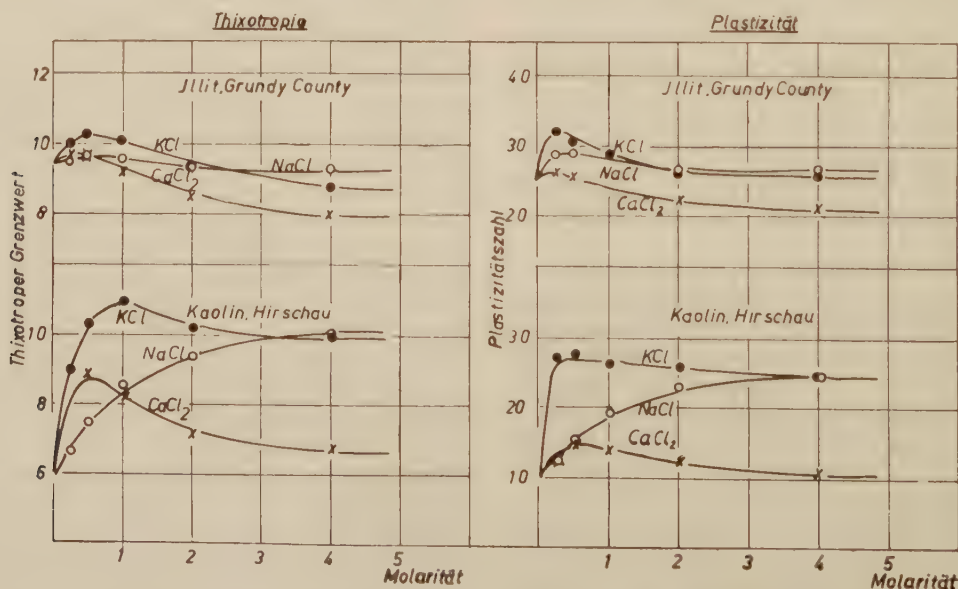


Abb. 15a und 15b. Die thixotropen Grenzwerte (Abb. 15a) bzw. die Plastizitätszahlen (Abb. 15b) einer Kaolinit- und einer Illitfraktion (1,8–0,3 μr) in Abhängigkeit von verschiedenen Elektrolytarten und Elektrolytkonzentrationen

und bleiben dann konstant. Dasselbe Ergebnis lieferten neue Untersuchungen an einer Kaolinit- und Illit-Fraktion (Abb. 15a u 15b).

Der Einfluß von Elektrolytlösungen auf die Plastizität wurde ebenfalls untersucht. Die in den Abb. 15a und 15b dargestellten Ergebnisse zeigen, daß die Änderung der Plastizitäts- und Thixotropiewerte in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration und der Elektrolytart im gleichen Sinne erfolgt.

Man darf wohl annehmen, daß dies auch für Systeme mit anderen Mineralen zutrifft.

Einfluß der Art der flüssigen Phase

Der Einfluß der Art der flüssigen Phase auf die Plastizität wurde von *Gruner* (1933) an Kaoliniten und Tonen untersucht. Er kommt zu dem Ergebnis, daß plastische Systeme nur bei Benutzung von Dipolflüssigkeiten zu erwarten sind. Kaolin z. B. soll mit Wasser, Alkoholen und anderen Dipolflüssigkeiten plastische Masse ergeben, nicht aber z. B. mit Benzol und CCl_4 .

Bei der Untersuchung der Thixotropie in Abhängigkeit von der Art der flüssigen Phase konnte *Winkler* (1938) sowohl in polaren als auch (sogar in besonders starkem Maße) in apolaren Flüssigkeiten die Thixotropie von Kaolinit messen und auch zeigen, daß in letzteren sogar feiner Quarz thixotrop und plastisch ist.

Thixotropie und Plastizität scheinen also nach den orientierenden Untersuchungen *Winklers* in gleicher Weise durch die Art der flüssigen Phase beeinflusst zu werden, nach denen von *Gruner* jedoch nicht. Zur Prüfung dieser Frage wurde an einer Kaolinitfraktion (1,8–0,3 μ r) das thixotrope und das plastische Verhalten in Abhängigkeit von der Art der flüssigen Phase untersucht.

In folgender Versuchsreihe (Tab. 8) sind die thixotropen Grenzwerte und die Plastizitätszahlen nach dem modifizierten *Atterberg*-Verfahren für eine Reihe von organischen Flüssigkeiten bestimmt worden:

Tabelle 8

Thixotropie und Plastizität
in Abhängigkeit von der Art der flüssigen Phase

Organische Flüssigkeit	Plastizitätszahl	Thixotroper Grenzwert
Hexan	21	13,7
Xylol	18	11,3
Benzol	16	10,6
Tetrachlorkohlenstoff	14	9,1
Wasser	12	6,7
Azeton	10	6,4
Methylalkohol	9	5,5
Äthylalkohol	9	4,5

Die Untersuchung zeigt eindeutig, daß die Art des Suspensionsmittels den gleichen Einfluß auf die Plastizität und die Thixotropie hat; denn hohen Werten der Thixotropie entsprechen auch hohe Werte der Plastizität. [Die Art der Änderung der Thixotropiewerte stimmt mit der von *Winkler* (1938) früher gemessenen überein.]

Zusammenfassend ergibt sich, daß zwischen Plastizität und Thixotropie ein ursächlicher Zusammenhang besteht; denn die Größe sowohl der Plastizität als auch der Thixotropie hängt von folgenden Faktoren in gleicher Weise ab:

Größe der Oberfläche
Mineralart (in konzentrierter Elektrolytlösung sind Plastizität und Thixotropie unabhängig von der Mineralart)
Art und Konzentration der in Lösung befindlichen Ionen
Art der flüssigen Phase.

Darüber hinaus hängt nur die Plastizität von der Teilchengestalt ab, was auf keinen grundsätzlichen Unterschied, sondern auf die jeder plastischen Verformung zu Grunde liegende gerichtete Verschiebung der Teilchen zurückzuführen ist.

Unseren Dank für Unterstützung möchten wir aussprechen Herrn Prof. Dr. R. E. Grim-Urbana, Herrn Prof. Dr. H. Kautsky und Herrn Dr. B. Brehler-Marburg. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei bestens gedankt für apparative Leihgaben.

Zusammenfassung

Verschiedene Kaolinite, Halloysite (als Metahalloysite untersucht), Illite und Montmorillonite, außerdem je ein Quarz- und Feldspatpulver wurden in engbegrenzte Fraktionen aufgeteilt. An den Fraktionen wurde das plastische und thixotrope Verhalten in Abhängigkeit von der Mineralart und von der Korngröße quantitativ untersucht.

1. Die Plastizitätsuntersuchungen erfolgten nach dem *Atterberg*-Verfahren, das derart modifiziert wurde, daß 0,5 g Substanz für die Bestimmung ausreicht.

Die Plastizität ist für alle aggregatfreien Minerale linear abhängig von der spezifischen Oberfläche.

Die aggregatfreien Minerale der gleichen Art, z. B. verschiedene Kaolinite, haben bei gleicher spezifischer Oberfläche gleiche Plastizitätszahlen.

Die aggregatfreien Minerale verschiedener Art, z. B. Kaolinite, Illite, Metahalloysite und Montmorillonite, unterscheiden sich in destilliertem Wasser in ihrer Plastizität. Bei gleicher spezifischer Oberfläche steigt die Plastizität von den Kaoliniten über die Metahalloysite und Illite zu den Montmorilloniten. Quarz- und Feldspatfraktionen zeigen in dem System mit H_2O bis zu den kleinsten Korngrößen keine Plastizität (während sie in apolaren Flüssigkeiten bekannt ist).

In einer konzentrierten Elektrolytlösung (3,6-n-NaCl) ist die Größe der Plastizität nur von der spezifischen Oberfläche und der Teilchengestalt, also nicht von der Mineralart, abhängig.

2. Die Thixotropieuntersuchungen erfolgten nach der von Winkler (1938) eingeführten Meßmethode der Bestimmung des thixotropen Grenzwertes.

Alle untersuchten Minerale, also auch Quarz und Feldspat, zeigen bei hinreichend kleiner Korngröße in wäßrigen Systemen thixotrope Eigenschaften.

Die Größe der Thixotropie aller aggregatfreien Minerale ist linear abhängig von der spezifischen Oberfläche.

Die aggregatfreien Minerale der gleichen Art, z. B. verschiedene Kaolinite, haben bei gleicher spezifischer Oberfläche gleiche thixotrope Grenzwerte.

Die verschiedenen aggregatfreien Minerale haben in destilliertem Wasser bei gleicher spezifischer Oberfläche unterschiedliche thixotrope Grenzwerte.

In einer 3,6-n-NaCl-Lösung ist die Größe der Thixotropie für verschiedene aggregatfreie Minerale nur von der spezifischen Oberfläche abhängig, denn unabhängig von der Mineralart, der Masse und der Gestalt der Teilchen wird in einem thixotropen Gel pro Flächeneinheit fester Phase ein ganz bestimmtes Flüssigkeitsvolumen festgehalten.

3. Kritische Bemerkungen zu Hypothesen über die Thixotropie werden gemacht.

4. Ein ursächlicher Zusammenhang zwischen Plastizität und Thixotropie konnte bestätigt werden.

Schrifttum

- Atterberg, A., Intern. Mitt. Bodenk. **1**, 10 (1911).
 Brehler, B., Ber. Dtsch. Keram. Ges. **34**, 63 (1957).
 Casagrande, A., Public Roads **13**, 121 (1932).
 Eitel, W., The Physical Chemistry of the Silicates (Chicago 1954).
 Endell, Fendius u. Hofmann, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **15**, 595 (1934).
 Endell, Hofmann u. Wilm, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **14**, 407 (1933).
 v. Engelhardt, W., Kolloid-Z. **102**, 217 (1934).
 Freundlich, H., Thixotropy (Paris 1935).
 Gruner, E., Z. anorg. allg. Chem. **215**, 1 (1933).
 Hofmann, U., Kolloid-Z. **125**, 86 (1952).
 Hofmann, Fahn u. Weiss, Kolloid-Z. **151**, 2 (1957).
 Jasmand, K., Die silikatischen Tonminerale (Weinheim 1955).
 Kuhn, W., Z. phys. Chem. A **161**, 1 (1932).
 Leon, A., Ion **12**, 350–8/420–6 (1952).
 Orr u. Bankston, J. Amer. Ceram. Soc. **35**, 58 (1952).
 Peter, S., Kolloid-Z. **113**, 29 (1949).
 Terschenko u. Dudavski, Ogne-Uproy (russ.) **3**, 127 (1935); ref. Sprechsaal **69**, 505 (1935).
 Whittaker, H., J. Amer. Ceram. Soc. **22**, 16 (1939).
 Winkler, H. G. F., Kolloid-Beih. **48**, 431 (1938).
 Winkler, H. G. F., Kolloid-Z. **105**, 29 (1943).
 Winkler, H. G. F., Ber. Dtsch. Keram. Ges. **31**, 337 (1954).

Aus dem Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

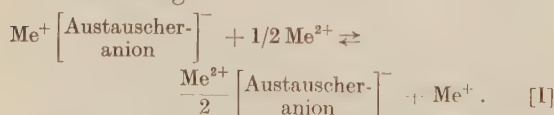
Über äquimolaren Kationenaustausch bei niedrig geladenen Ionenaustauschern

Von Armin Weiss

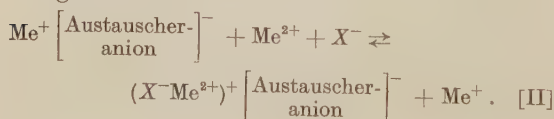
Mit 6 Abbildungen in 11 Einzeldarstellungen und 5 Tabellen

(Eingegangen am 3. Januar 1958)

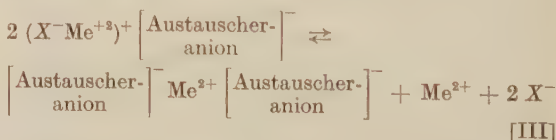
Es wird allgemein angenommen, daß der Austausch einwertiger Kationen gegen zweiwertige und umgekehrt bei beliebigen Ionenaustauschern streng äquivalent verläuft nach der Beziehung



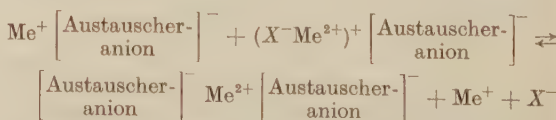
Eigene Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß diese Äquivalenz meistens nur bei Austauschern mit verhältnismäßig hoher Austauschkapazität erfüllt ist. Mit sinkender Austauschkapazität macht sich eine zunehmende Abweichung bemerkbar. Bei sehr niedrigem Austauschvermögen verläuft der Austausch in bezug auf die Kationen gelegentlich sogar äquimolar nach der Beziehung



Diesem äquimolaren Austausch, bei dem gleichzeitig austauschbare Anionen gebunden werden, kann sich schließlich eine Reaktion nach

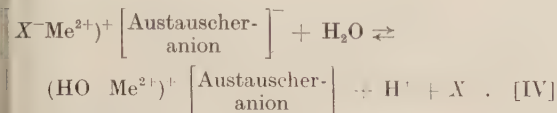


bzw.



überlagern, wenn die negativen Ladungen auf gegeneinander verschiebbaren, starren Baueinheiten fixiert sind, etwa in quellungsfähigen Verbindungen oder auf der äußeren Oberfläche starrer Kolloidteilchen. Bei dieser Reaktion [III] werden die nach [II] gebundenen Anionen wieder frei. Schließen die sterischen Verhältnisse eine Reaktion nach [III] aus, dann erfolgt meistens eine Hydrolyse

nach



Daher reagiert auch die Oberfläche vieler Kolloide deutlich alkalisch, wenn sie einheitlich nur zweiwertige Kationen austauschfähig gebunden enthält und wenn lösliche Salze sorgfältig ausgewaschen sind.

Deutung des äquimolaren Kationenaustausches

Eine einfache Deutung für den im Idealfalle äquimolaren Austausch einwertiger Kationen gegen zweiwertige ergibt sich aus der Betrachtung der Ladungsverteilung. Für das Innere von Ionenkristallen hat *Pauling* 1929 das Postulat aufgestellt, daß Bausteine mit negativer Ladung immer Stellen mit größtmöglichem positiven Potential aufsuchen und umgekehrt¹⁾. Überträgt man diese elektrostatische Valenzregel auch auf die Ionen an

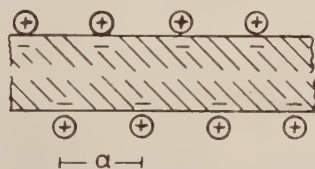


Abb. 1. Schematische Darstellung der Oberfläche eines Kolloidteilchens mit fixierten negativen Ladungen und austauschbar gebundenen Kationen (Abstand der negativen einwertigen Ladungen = a)

In der Abb. 1 ist eine in sich starre Baueinheit (Schicht oder Stab) mit fixierten negativen Ladungen schematisch dargestellt. Mit einwertigen, austauschfähig gebundenen Kationen kann die *Paulingsche* Regel zwanglos erfüllt werden. Würde man die einwertigen Kationen äquivalent durch zweiwertige ersetzen wie in der Abb. 2, dann müßten größere jeweils positiv oder negativ geladene Bereiche entstehen, wenn der Abstand der fixierten negativen Ladungen ($= a$) ein Mehrfaches des Ionendurchmessers von Me^{2+} ($= 2r$) beträgt. Dies entspräche nicht der Forderung nach möglichst gleichmäßiger Ladungsverteilung. Erst wenn der Austausch in bezug auf die Kationen äquimolar erfolgt, entsprechend der Abb. 3, sind die Ladungen wieder günstig verteilt. Zur Wahrung der Elektroneutralität müssen in diesem Falle natürlich auch Anionen X^- gebunden werden. Die Ionen Me^+ , Me^{2+} und X^- brauchen natürlich nicht so streng geordnet an der Oberfläche zu liegen, wie dies in den schema-

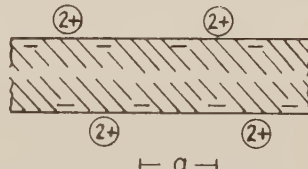


Abb. 2. Oberfläche eines Kolloidteilchens mit fixierten negativen Ladungen nach dem äquivalenten Austausch der einwertigen Kationen Me^+ gegen zweiwertige Kationen Me^{2+} . (Abstand der negativen Ladungen = a ; $a \gg 2r_{\text{Me}^{2+}}$)

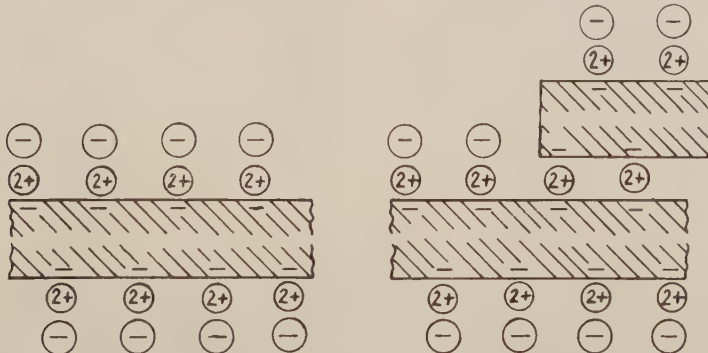


Abb. 3. Oberfläche eines Kolloidteilchens mit fixierten negativen Ladungen nach dem äquimolaren Austausch der einwertigen Kationen Me^+ gegen zweiwertige Kationen Me^{2+} – a) Zum Ladungsausgleich werden auch austauschbare Anionen X^- gebunden – b) Die zum Ladungsausgleich gebundenen austauschbaren Anionen sind zum Teil durch negative Stellen auf einem zweiten Kolloidteilchen ersetzt

der Oberfläche, so erscheint die Reaktion [II] immer dann zwingend, wenn der Abstand der fixierten Ladungen, welche die austauschbaren mehrwertigen Gegenionen binden, groß wird.

tischen Abbildungen 1–3 angenommen wurde. Die Abb. 3b zeigt, daß als Anionen X^- auch negative Bereiche auf einer zweiten Baueinheit in Frage kommen, wenn die sterischen Verhältnisse eine ausreichende Annäherung derselben erlauben.

¹⁾ L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. 51, 1010 (1929).

Wenn die Baueinheiten in sich genügend beweglich, z. B. flexibel, sind, kann der Kationenaustausch praktisch äquivalent erfolgen²⁾. Das Gleiche gilt, wenn die negativen Ladungen innerhalb der Baueinheiten wandern können.

Experimentelle Ergebnisse

Ein deutlicher experimenteller Beleg für die Reaktionen [II] und [III] ergab sich beim Studium des Ionenaustauschvermögens von Tonmineralen³⁾. Wie die Tab. 1 zeigt, ist das Kationenaustauschvermögen von Kaolinit z. B. beim Umtausch einwertiger Kationen streng äquivalent⁴⁾. Beim Austausch einwertiger Kationen gegen zweiwertige und umgekehrt gilt diese Beziehung jedoch nicht mehr. Außer den Kationen werden mit zweiwertigen Ionen auch Anionen gebunden, die in alkoholischer Suspension gegen andere Anionen austauschbar sind (Tab. 2) und die in Wasser infolge Hydrolyse durch Hydroxyd-

Tabelle 1

Austausch von einwertigen Kationen gegen andere einwertige Kationen bei Kaolinit

Kaolinitprobe	Kationenaustauschvermögen in mval/100 g					
	Na ⁺ gegen K ⁺	K ⁺ gegen Na ⁺	ausgetauschte K ⁺	aufgenomm. NH ₄ ⁺	ausgetauschte Na ⁺	aufgenomm. NH ₄ ⁺
Kaolin von Schnaittenbach	1,8	1,9	1,8	2,8–2,9	1,8	2,7–2,9
China Clay	3,2	3,1	3,2	4,6–4,8	3,2	4,5–4,7
Zettlitzer Kaolin	6,3	6,3	6,2	8,4–8,7	6,2	8,4–8,7
Kolloid-Kaolin (Bolvit-AG)	6,8	6,5	6,9	9,9–10,7	6,7	9,8–10,4
Kolloid Kaolin von Chodau	8,1	8,2	8,1	11,2–11,7	8,2	11,0–11,7

Tabelle 2

Austausch von einwertigen Kationen gegen zweiwertige Kationen Me²⁺ bei Kaolinit

Kaolinitprobe	Ausgetauschte Menge an Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	Eingetauschte Menge an Ca ²⁺	Gehalt an austauschbarem Cl nach dem Eintausch von Ca ²⁺ aus CaCl ₂ -Lsg. u. Auswaschen mit Alkohol	Gehalt an austauschbarem Cl und OH ⁻ nach dem Eintausch von Ca ²⁺ aus CaCl ₂ -Lsg. u. Auswaschen mit Wasser (Austausch geg. -NO ₃ ⁻ -Ionen)
	mval/100 g	mval/100 g	mval/100 g	Ausgetauschtes Cl ⁻ mval/100 g Ausgetauschtes OH ⁻ mval/100 g
Schnaittenbacher Kaolin	1,9	2,8	1,0	0,2 0,7
China Clay	3,1	5,1	2,0	0,1 1,6
Zettlitzer Kaolin	6,2	8,9	2,8	0,2 2,1
Kolloid-Kaolin von Chodau	8,1	11,7	3,6	0,4 3,0

²⁾ Mit besonders hoch geladenen Kationen, z. B. $[\text{Cr}\{(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{HN}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)_2\}_2]^{6+}$ oder $[\text{Co}\{(\text{OH})_2\text{Co}(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)_2\}_2]^{6+}$ -Ionen ist der Austausch auch bei flexiblen Austauscheranionen, wie z. B. Polyphosphaten, Alginaten, Chondroitinschwefelsäure, Quecksilbersulfosalizylsäure usw. nicht immer äquivalent. Über diese Untersuchungen soll in einer gesonderten Arbeit berichtet werden.

³⁾ A. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).

⁴⁾ Lediglich beim Eintausch von Ammoniumionen aus einer wässrigen Ammoniumchloridlösung vom pH 6,5–7,0 wird mehr NH₃ aufgenommen, als einwertige Kationen ausgetauscht werden. In diesem Falle werden außer Ammoniumionen auch NH₃-Molekeln unter Aminbildung gebunden. Diese NH₃-Molekeln lassen sich mit Wasser wieder quantitativ auswaschen.

ionen ersetzt werden können. Die Tab. 3 zeigt, daß beim Stehen unter Wasser außer der Hydrolyse nach [IV] auch eine Vernetzung nach Reaktion [III] erfolgt. Die Vernetzung zeigt sich deutlich bei der Sedimentationsanalyse in der Abhängigkeit des Anteils an Teilchen mit einem Äquivalentradius $< 1 \mu$ von der Aufbewahrungszeit unter Wasser und von der Art der austauschbaren Kationen. Die Unterschiede in der Teilchengröße werden allerdings nicht nur durch die Bildung größerer Aggregate entsprechend der Abb. 3b (nach Reaktion [III]) bewirkt, son-

Tabelle 3

Hydrolyse- und Vernetzungsreaktionen in Kaolinit suspensionen nach dem Eintauch von Calciumionen
(10,0 g Kaolinit in 1 Liter bistestilliertem Wasser)

Kaolinitprobe	Verweilzeit in der Suspension Tage	Gehalt an austausch- baren Ca ²⁺ Cl ⁻ OH ⁻ mval/100 g			Gehalt der Lösung an Ca ²⁺ Cl ⁻ OH ⁻ mval/100 g			Anteil an Teilchen $r < 1 \mu$ bei der Sedimentations- analyse % der Einwaage
		Ca ²⁺	Cl ⁻	OH ⁻	Ca ²⁺	Cl ⁻	OH ⁻	
Kolloid-Kaolin v. Chodau	0	11,7	3,6	0	—	—	—	77 (Na-Kaolin: 80)
	1	11,4	1,2	3,2	0,2	2,4	sauer	74
	5	11,3	0,7	2,9	0,4	2,9	sauer	70
	20	10,6	0,2	2,1	1,2	3,3	sauer	68
	60	9,3	0,1	0,9	2,4	3,5	1,2	67
	120	9,2	0,0	0,8	2,5	3,6	1,4	66
Zetttitzer Kaolin	0	8,9	2,8	0	—	—	—	~ 71 (Na-Kaolin: 74)
	1	8,7	1,6	2,4	0,2	1,3	sauer	69
	5	8,5	1,3	2,1	0,4	1,5	sauer	66
	20	7,9	0,4	0,9	1,1	2,3	sauer	63
	60	7,3	0,1	1,2	1,5	2,7	0,3	61
	120	6,9	0,0	0,7	1,9	2,8	1,0	60

dern auch durch die unterschiedliche Bremswirkung der diffusen Ionenwolken bei der Sedimentation (elektroviskoser Effekt) teilweise vorgetauscht.

Bei den kurzen Verweilzeiten von 1–5 Tagen in der wässrigen Suspension macht sich die während der Sedimentationsanalyse fortschreitende Vernetzungsreaktion bemerkbar. Die ersten Werte für den Anteil an Teilchen $r < 1 \mu$ sind daher nur mäßig reproduzierbar. Die in der Tabelle aufgeführten Werte sind Mittelwerte aus 5 Einzelbestimmungen.

In der Tab. 4 sind die Ergebnisse des Eintauches von zweiwertigen Kationen $+[H_3N \cdot (CH_2)_x \cdot NH_3]^+$ mit $x = 0, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10$ und 12, bei denen der Abstand der beiden positiven Ladungen mit zunehmendem x größer wird, dem Eintauch von NH_4^+ -Ionen gegenübergestellt.

Mit Hydrazinium- und Äthylendiammoniumionen wird beträchtlich mehr Stickstoff gebunden, als dem Austauschvermögen mit einwertigen Kationen, z. B. Na^+ oder NH_4^+ , entspricht. Mit zunehmendem Abstand der Stickstoffatome in den Diammoniumionen geht die gebundene Stickstoffmenge durch ein Minimum, welches dem Wert für kleine anorganische, einwertige Kationen annähernd entspricht. Wie die eingeklammerten Werte zeigen, werden beim Eintauch aus den Chloridlösungen jeweils auch Chloridionen gebunden. Die gefundene Chloridmenge entspricht nach dem Auswaschen mit Alkohol befriedigend der Differenz in den Stickstoffgehalten der $+[H_3N \cdot (CH_2)_x \cdot NH_3]^+$ - und der NH_4^+ -Ionen enthaltenden Proben.

Aus den Untersuchungen des Ionenaustausches und der innerkristallinen Quellung

Tabelle 4

Austausch von einwertigen Kationen gegen zweiwertige Kationen $+[NH_3 \cdot (CH_2)_x \cdot NH_3]^+$ bei Kaolinit
Gehalt an N in mval/100 g nach dem quantitativen Eintauch der Ionen mit $x =$

Kaolinitprobe	NH_4^+ (=Hydrazinium)	0	2	3	4	5	6	7	8	10	12
China Clay	3,1	6,0	4,9	3,7	5,1 (1,7) 4,9	3,9 (0,7)	4,8 (1,7)	4,9	4,0	5,1 (1,9)	5,2 (2,0)
Zetttitzer Kaolin	6,3	11,8	8,1	—	6,5 (0,2) 6,6	6,4 (0,1)	10,2 (4,0)	8,8	8,4	7,8 (1,4)	8,6 (2,2)
Kolloid-Kaolin v. Chodau	8,1	15,1	11,4 (3,2)	—	8,2(Spur.) 8,0	8,7 (0,4)	9,8 (1,7) 9,4	8,1	9,3	10,7 (2,6)	11,0 (2,7)

Die in Klammern angegebenen Zahlen bedeuten mval/100 g austauschbare Anionen nach dem Auswaschen mit Alkohol.

von glimmerartigen Schichtsilikaten mit Alkyldiammoniumionen $+[H_3N \cdot (CH_2)_x \cdot NH_3]^+$ kann gefolgert werden, daß die $-NH_3^+$ -Gruppen bevorzugt Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen der Silikat-

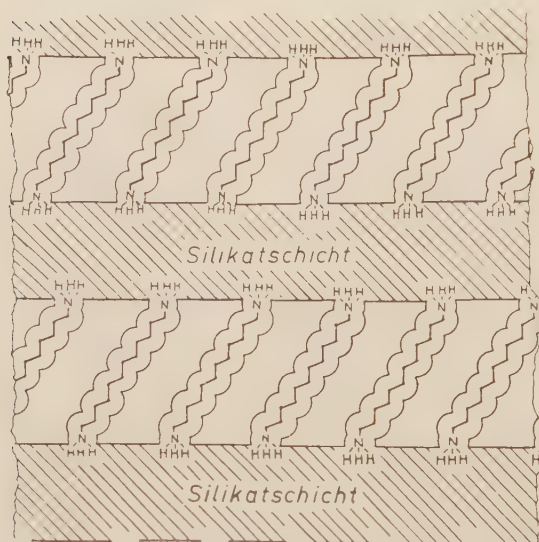


Abb. 4a. Anordnung der Alkyldiammoniumionen zwischen den Schichten quellungsfähiger glimmerartiger Schichtsilikate

schichten ausbilden¹⁾. Da in den quellungsfähigen Silikaten die $+[H_3N \cdot (CH_2)_x \cdot NH_3]^+$ -Ionen zum überwiegenden Teil an inneren Oberflächen gebunden sind, können beide $-NH_3^+$ -Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden (Abb. 4a). Bei Kaolinit sind diese Kationen aber nur an die äußere Oberfläche gebunden. Hier kann entweder nur eine $-NH_3^+$ -Gruppe zusätzlich zu den Ionenkräften durch Wasserstoffbrückenbindungen

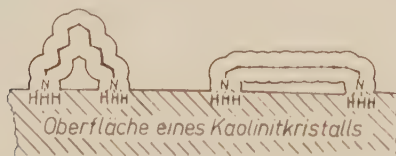


Abb. 5. Einige mögliche Anordnungen von Alkyldiammoniumionen auf der Oberfläche von Kaolinitkristallen bei äquivalentem bzw. teilweise äquivalentem Ionenaustausch

a) wenn die Dimensionen der Alkyldiammoniumionen und die Abstände der fixierten negativen Ladungen auf den Kaolinitkristallen gut zueinander passen – b) zwischen zwei Kristallen

gebunden sein (Abb. 4b) oder zwei Kaolinitteilchen müssen vernetzt werden (Abb. 5b). Damit beide $-NH_3^+$ -Gruppen an einer ebenen Oberfläche Wasserstoffbrückenbindungen

⁵⁾ A. Weiss, E. Michel u. A. Weiss, Int. Symposium über Wasserstoffbrückenbindung, Laibach 1957 (im Druck).

ausbilden können, darf die Alkylkette nicht gestreckt vorliegen und muß der Abstand der negativen Ladungen zu den Dimensionen des Alkyldiammoniums passen (Abb. 5a). In einem solchen Falle kann sich das zweiwertige Kation wie zwei einwertige verhalten und äquivalenten Kationenaustausch liefern. Anscheinend beruhen die Minima im Stickstoffgehalt mit steigendem x in Tab. 4 auf derartigen Anordnungen.

Die Tab. 5 zeigt, daß die Chloridionen (Anionen X^- der Abb. 4b) austauschfähig gebunden sind. Beim Austausch gegen Fluorid-

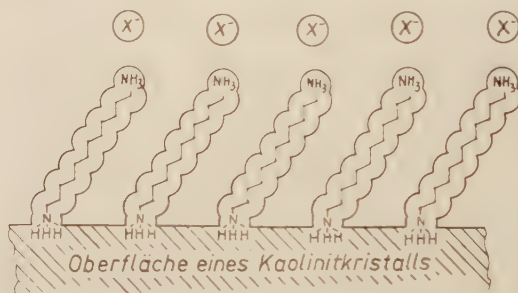
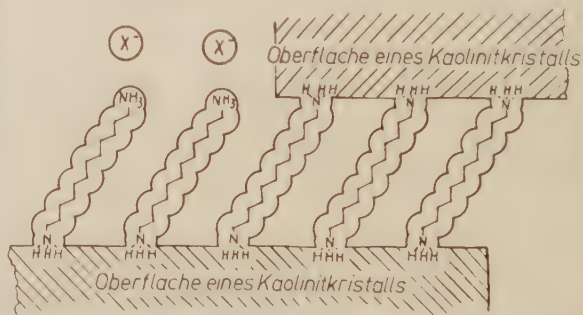


Abb. 4b. Anordnung von Alkyldiammoniumionen an der Oberfläche von Kaolinitkristallen bei äquivalentem Ionenaustausch

ionen werden außer den Chloridionen auch Hydroxydionen umgetauscht^{6,7)}. Durch die freigesetzten Hydroxydionen werden die Alkyldiammoniumionen zum Teil in freie Amine übergeführt und die experimentellen



Bestimmungen weniger genau. Die Stoffbilanz stimmt aber auch hier befriedigend.

Zur Bestimmung des Ionenaustauschvermögens waren sorgfältig gereinigte Kaoline im Laufe von acht

⁶⁾ A. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).

⁷⁾ A. Weiss, A. Mehler, G. Koch u. U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. **284**, 247 (1956).

Tabelle 5

Anionenaustausch von Kaolinit nach dem Eintausch von Hexamethyldiammoniumionen aus der alkoholischen Chloridlösung

Kaolinitprobe	NH ₃ -Gehalt nach dem Kjeldahl- aufschluß mval/100 g	Gehalt an austauschbaren Cl ⁻ -Ionen (gegen NO ₃ ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , ClO ₄ ⁻ . . .) mval/100 g	Gehalt an austauschbaren Cl ⁻ - und OH-Ionen (gegen F ⁻ -Ionen) mval/100 g	
			bis zum 1. Wendepunkt	bis zum 2. Wendepunkt
China Clay	4,8 (3,1)	1,7 (0)	3,5 (1,9)	12,3 (12,2)
Zettlitzer Kaolin	10,2 (6,3)	4,0 (0)	6,4 (2,5)	18,6 (18,9)
Kolloid-Kaolin v. Chodau	9,8 (8,1)	1,7 (0)	4,6 (2,9)	23,1 (22,6)

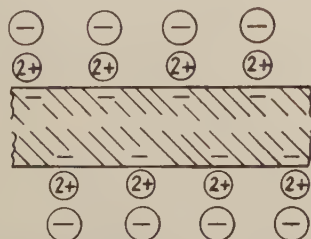
Die eingeklammerten Zahlen geben die entsprechenden Werte der gleichen Kaolinitproben mit austauschbaren einwertigen Kationen an.

Monaten einheitlich mit einer Kationensorte belegt und anschließend in Parallelversuchen mit Wasser bzw. wasserfreiem Alkohol salzfrei gewaschen worden. Das Austauschvermögen selbst wurde durch vollständige Analyse der Gleichgewichtslösung und der Kaolinprobe nach der Einstellung der Gleichgewichte, also durch quantitative Stoffbilanz bestimmt. Eine eingehende Beschreibung dieser Versuche wurde an anderer Stelle gegeben⁸⁾.

Folgerungen für die Deutung der Flockung von Kolloiden

In den stabilen Suspensionen oder Lösungen negativ geladener Kolloidteilchen liegen als Gegenionen meistens einwertige Kationen vor. Die Flockung dieser Kolloide durch Elektrolytlösungen kann nur bei einwertigen Kationen auf der Zurückdrängung der diffusen Ionendoppelschicht beruhen. Bei Zugabe von Lösungen mit zwei- oder mehrwertigen Kationen wird zunächst immer ein Kationenaustausch stattfinden. Wenn dieser Kationenaustausch in bezug auf die Kationen äquimolar erfolgt, kann aber die Vernetzungsreaktion [III] zur Ausbildung größerer Aggregare und damit zur Flockung führen.

Die empirische Schulze-Hardy'sche Wertigkeitsregel^{8,9)} umfaßt daher Vorgänge, denen



recht unterschiedliche Mechanismen zugrunde liegen. Dies zeigt sich auch darin, daß die mit einwertigen Kationen geflochtenen Kolloide meistens durch Verdünnen wieder peptisiert werden, während die Flockung durch zweiwertige Kationen irreversibel ist. Erst nach dem Umtausch der eingetauschten zweiwertigen Kationen gegen einwertige gelingt die Peptisation wieder.

Folgerungen für die Deutung von Quellungsvorgängen

Als Sonderfälle der Peptisation und Flockung kann man die Quellungs- und Entquellungs Vorgänge auffassen. Durch ein- und zweiwertige austauschbare Kationen werden die Quellungs Vorgänge sehr verschieden beeinflusst. Bei der besonders sorgfältig untersuchten eindimensionalen, innerkristallinen Quellung der glimmerartigen Schichtsilikate

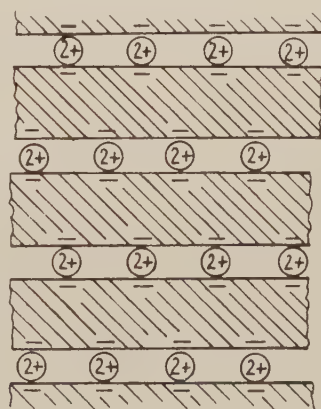


Abb. 6. Ersatz der Anionen X⁻ durch negative Bereiche benachbarter Schichten bei innerkristallin quellenden Verbindungen im Vergleich mit der Bindung der Anionen X⁻ auf der äußeren Oberfläche nicht quellender Verbindungen - a) Im Innern der quellenden Schichtverbindung - b) auf der äußeren Oberfläche einer nicht quellenden Verbindung

⁸⁾ Schulze, J. prakt. Chem. 25, 431 (1882); 27, 320 (1883) Hardy, Proc. Roy. Soc. 66, 110 (1900); Z. phys. Chem. 33, 385 (1900)

⁹⁾ E. J. W. Verwey u. J. Th. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (Amsterdam 1948)

kann mit einwertigen Kationen die Quellung bis zur Aufteilung in einzelne Silikatschichten fortschreiten, während mit zweiwertigen Kationen die Quellung auf die Einlagerung von

ca. vier Wasserschichten begrenzt bleibt¹⁰⁾ Offensichtlich sind mit zweiwertigen Kationen alle an diese gebundenen Anionen X^- (Abb. 6a) jeweils durch negative Ladungen auf einer zweiten Silikatschicht ersetzt (Abb. 6b). Die Silikatschichten mit diesen negativen Ladungen können sich nicht beliebig weit von den zweiwertigen Kationen entfernen, so daß die Aufteilung in einzelne Silikatschichten nicht erfolgen kann. Da die Kationen gleichwertig zu den beiden aneinandergrenzenden Schichten gehören, fehlt aber auch die Möglichkeit zur Ausbildung diffuser Ionendoppelschichten, die für die Quellung über die Einlagerung von ca. 4 Wasserschichten hinaus erforderlich wäre.

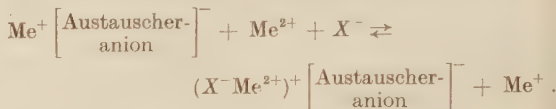
Herrn Prof. Dr. U. Hofmann bin ich für die stete Förderung zu besonderem Dank verbunden. Die Deutsche Forschungsgemein-

¹⁰⁾ A. Weiss, G. Koch und U. Hofmann, Ber. dtsch. keram. Ges. **32**, 12 (1955) U. Hofmann, R. Fahn und A. Weiss, Kolloid-Z. **151**, 97 (1957) A. Weiss, E. Michel und A. Weiss, Int. Symposium über Wasserstoffbrückenbindung, Laibach 1957 (im Druck)

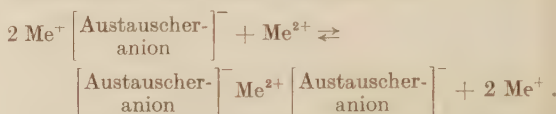
schaft und der Fond der Chemie waren durch materielle Unterstützung behilflich.

Zusammenfassung

Bei Kationenaustauschern mit starren Baueinheiten und fixierten negativen Ladungen kann bei geringer Flächendichte dieser Ladungen der Ionenaustausch in bezug auf die Kationen äquimolar erfolgen nach



Wenn die sterischen Verhältnisse eine genügende Annäherung der Baueinheiten oder Teilchen erlauben, kann an Stelle des äquimolaren Austausches ein teilweise äquivalenter Austausch unter Vernetzung der Baueinheiten bzw. Teilchen auftreten nach



Der äquimolare Ionenaustausch ist zum Verständnis der Flockung lyophiler Kolloide durch Elektrolyte von Interesse und gibt eine einfache Deutung dafür, daß die innerkristalline Quellung nur mit einwertigen austauschbaren Kationen zur Aufteilung in einzelne Baueinheiten führt, mit zweiwertigen Kationen aber begrenzt bleibt.

Über die Sulfidierung der Alkalizellulose

(2. Mitteilung)

Von W. Matthaes (München) *)

(Eingegangen am 20. 2. 1958)

In dieser Zeitschrift ist in einer ersten Mitteilung über ein Verfahren zur Herstellung von Viskose berichtet worden, das darin besteht, daß die Bio- bzw. Fibrillenstruktur der als Alkalizellulose vorliegenden Zellulose durch eine kurze Ansulfidierung mit Schwefelkohlenstoff zerstört wird, worauf dann die Fertigsulfidierung zum Xanthogenat unter Verdünnung mit der Löseflüssigkeit zu Ende geführt wird (1). Es werden also dabei Fertigsulfidierung zum Xanthogenat und Lösen des Xanthogenates zur Viskose gleichzeitig in einem Arbeitsgang durchgeführt.

Nachstehend wird das Verfahren der Sulfidierung der Alkalizellulose unter Zerstörung ihrer Biostruktur durch kurze Ansulfidierung in weiteren Einzelheiten beschrieben.

Zum Stand der Technik ist zunächst noch darauf hinzuweisen, daß bereits ein Verfahren bekannt war, das möglicherweise auf einem ähnlichen Vorgang (Zerstörung der Bio-

struktur) beruht. Bei diesem bekannten Verfahren wurde die Zellulose mit verdünnter Natronlauge und danach bei sehr tiefer Temperatur (0 bis -25°) mit CS_2 durchgeknetet, wobei schon nach 30 Minuten ein lösliches Xanthogenat erhalten werden soll. Das Verfahren beruht auf der mit abnehmender Temperatur stark zunehmenden Quellung der Zellulose in der Lauge, die bis zur kolloiden Auflösung der Zellulose in der Lauge führen kann (2). Auch ist man schon so vorgegangen (3), daß man Alkalizellulose nach Herunterkühlen auf $+10^\circ C$ bis zu 30 Minuten mit CS_2 behandelt hat und danach die gesamte zur Viskosebildung nötige, auf 0° gekühlte Natronlauge zugegeben hat. Wie eine Nacharbeit ergab, ist diese Arbeitsweise jedoch nicht realisierbar, da die Sulfidierung bei $+10^\circ$ auch nach 30 min kaum eingesetzt hat und nach Verdünnung mit der kalten Lauge ein kaum merklich ansulfidierter Faserbrei erhalten wird. Eine weitere Arbeitsweise, bei der eine Alkalizellulose unter stärkerer Verdünnung

*) München 27, Stunzstr. 67.

mit Lauge der Sulfidierung unterworfen wird, ist die als Emulsionssulfidierung bekannt gewordene Arbeitsweise (4), bei der mit einer CS_2 -Natronlaugeemulsion unter Zugabe von Netzmitteln sulfidiert wird. Ein Nachteil dieser Arbeitsweise ist, daß nur sehr alkalireiche Viskosen erhalten werden können und die erforderliche Menge an Netzmittel beträchtlich ist.

Bei der Sulfidierung der Alkalizellulose unter Zerstörung der Biostruktur durch Ansulfidieren wird nicht mit einer CS_2 -Natronlaugeemulsion gearbeitet, und man bringt den Schwefelkohlenstoff auf die noch warm aus der Vorreife kommende Alkalizellulose zur Einwirkung, während bei der bisher üblichen Arbeitsweise der Viskoseherstellung die Alkalizellulose vor dem CS_2 -Zusatz im Knetter erst auf etwa $16-18^\circ$ heruntergekühlt wurde, worauf man die Temperatur dann nach der CS_2 -Zugabe auf $26-28^\circ$ ansteigen ließ. Man kann die Sulfidierung dabei bei der neuen Arbeitsweise bei gleichbleibend hoher oder auch bei abfallender Temperatur durchführen (5). Es können dabei über den bisher üblichen liegende Sulfidiertemperaturen von 30 bis 40° (6), die eine gute Durchdringung der Alkalizellulose mit dem dampfförmigen CS_2 begünstigen, zur Anwendung kommen, d. h. man arbeitet kurz unter dem Siedepunkt des CS_2 .

Wie weiterhin festgestellt wurde, liegt der Bedarf an CS_2 für die Herstellung faserfreier Viskose bei der neuen Arbeitsweise eher niedriger als bei den bisher üblichen Sulfidierverfahren. So konnte bei einer Versuchsreihe (7) in einem 1 kg-Knetter, bei der nach Ansulfidierung mit 40% CS_2 nach 2 bis 60 Minuten der restliche nicht umgesetzte CS_2 abgesaugt wurde, schon bei einer Ansulfidierungszeit von 20 bis 25 min bei 27 bis 30° und einer CS_2 -Aufnahme von 20 bis 24% durch die Alkalizellulose nach Zusatz der Löseflüssigkeit eine faserfreie, gut filtrierbare Viskose erhalten werden (Alphagehalt der Viskose 8% , NaOH-Gehalt 7%). Der geringere Verbrauch an CS_2 ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß bei der sofort bei hoher Temperatur einsetzenden Sulfidierung der

Verbrauch an CS_2 durch Nebenreaktionen mit der Natronlauge der Alkalizellulose verringert ist.

Da bei der neuen Arbeitsweise durch den alsbald nach der Ansulfidierung erfolgenden Zusatz der Löseflüssigkeit bzw. des Lösewassers der zähe gummiartige Zustand des Xanthogenates, wie er bei der Trockensulfidierung bei Zugabe der Löseflüssigkeit auftritt, vermieden wird, ist das Verfahren in besonderer Weise geeignet, alkaliarme Viskosen, die besonders wirtschaftlich sind, zu erzeugen (8).

Beispiel: 5 kg vorgereifte Alkalizellulose von 30° mit einem Alphazellulosegehalt von $30,3\%$ und einem NaOH-Gehalt von $16,5\%$, Polymerisationsgrad 350, hergestellt aus einem Kunstseidensulfitzellstoff (Polymerisationsgrad 750, Alphagehalt $88,5\%$) durch Tauchen im Flottenverhältnis 1:10 in einer Natronlauge von 240 g NaOH/l unter Abpressen der überschüssigen Lauge, werden in einem Xanthatknetter bei 30° 5 Minuten mit 30% CS_2 behandelt und durch Zugabe von 8180 ccm Wasser von 26° angeteigt. Der entstandene Brei wird weiter 40 min durchgemischt, wobei die Temperatur zwischen 26 und 30° gehalten wird. Man erhält eine gut filtrierbare Viskose, die neben $7,9\%$ Zellulose $4,1\%$ NaOH enthält.

Zusammenfassung

Die Arbeitsweise der Herstellung von Viskose unter Zerstörung der Bio- bzw. Faserstruktur der Zellulose in der Alkalizellulose durch Ansulfidierung und anschließender Fertigsulfidierung der mit der Löseflüssigkeit verdünnten Alkalizellulose wird in Bezug auf die anzuwendende Sulfidiertemperatur, die zur Sulfidierung erforderliche CS_2 -Menge sowie zur Gewinnung alkaliarmer Viskosen näher beschrieben. Schon CS_2 -Mengen von 20 bis 24% sind bei der neuen Arbeitsweise ausreichend, und es werden insbes. bei der Ansulfidierung zweckmäßig Sulfidiertemperaturen von 30 bis 40° angewendet. Das Verfahren gestattet die Herstellung alkaliarmer Viskosen von einem Alkaliverhältnis von 0,5.

Schrifttum

- 1) Matthaes, W., Kolloid-Z. **153**, 178 (1957).
- 2) Götze, Kunstseide und Zellwolle nach dem Viskoseverfahren, S. 348 (Berlin 1940).
- 3) Deutsche Patentanmeldung K 110053 IV/12 o.
- 4) Götze, Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren, S. 321 (Berlin 1951).
- 5) DBP 959367.
- 6) Deutsche Patentanmeldung p 1288 IV/12 o.
- 7) Matthaes, W., Faserforsch. Textiltechn. **1954**, 285 bis 290.
- 8) Matthaes, W., Faserforsch. Textiltechn. **1956**, H. 9.

Aus dem waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel & Cie GmbH, Düsseldorf

Über die Adsorption und Desorption von Ruß an Baumwolle in wäßrigem Milieu

II. Untersuchungsmethode und experimentelle Ergebnisse

Von Wennemar Strauss

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Februar 1958)

Es ist bereits darauf hingewiesen worden (1), daß systematischen Untersuchungen der beim Waschprozeß ablaufenden Desorptions- und Adsorptionskinetik, eine besondere Bedeutung zukommt. In Analogie zur allgemeinen Reaktionskinetik, deren Verfolgung bekanntlich zur Aufklärung von Reaktionsordnung, Reaktionsmechanismus, Reaktionsenergetik usw. führt, sollte auch eine Behandlung der Waschvorgänge nach kinetischen Prinzipien dazu geeignet sein, die Zeitabhängigkeiten der in den Waschprozeß eingreifenden Partialvorgänge aufzufinden und theoretisch zu deuten. Als Voraussetzung für derartige Untersuchungen ist eine Bestimmungsmethode für die auf dem Textilgut herrschende Pigment-Oberflächenkonzentration anzusehen. Für das System Baumwolle-Ruß ist eine solche Methode von uns ausgearbeitet worden (1).

Der vorliegende zweite Teil der Veröffentlichung behandelt die angewandte experimentelle Methodik und die mit ihrer Hilfe verfolgten Abläufe der Adsorption und Desorption von Ruß an Baumwolle. Unter bewußter Zurückstellung der theoretischen Behandlung wird zunächst gezeigt, daß ein reversibles System vorliegt, das nach den Regeln der Kinetik ausgewertet werden kann. Darüber hinaus wird im einzelnen der Einfluß der folgenden Faktoren auf die Transportphänomene veranschaulicht:

- Zeit
- Temperatur
- zugeführte mechanische Energie
- Konzentration des Rußes in der Flotte
- Art der waschaktiven Substanz
- Konzentration der waschaktiven Substanz.

Untersuchungsmethodik

Zur Verfolgung des zeitlichen Ablaufes der Desorptions- und Adsorptionsvorgänge diente das in Abb. 1 dargestellte Gerät.

Dieses Gerät ist von Götte (2) beschrieben worden und heute als Launderometer allgemein bekannt. Bei diesem Gerät wird ein Glaszylinder, der mit der wäßrigen Lösung der interessierenden grenzflächenaktiven Verbindung, mit Textilgut sowie mit einer Anzahl Stahlkugeln versehen ist, zur Rotation um seine Quer-

achse gebracht. Hierbei durchfallen die Kugeln bei jeder Drehung um 180° den Zylinder in seiner Längsrichtung und sorgen auf diese Weise für die notwendige Durcharbeitung des Stoffmusters im Flüssigkeitsmilieu. Die Anordnung dieses Zylinders in einem Thermostaten

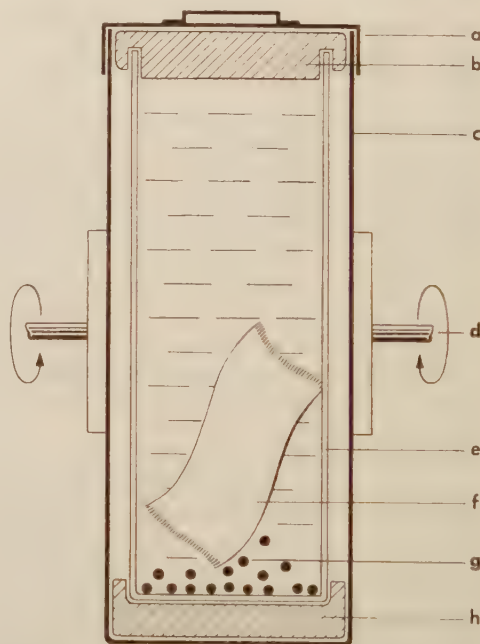


Abb. 1. Versuchswaschmaschine nach Götte. a) aufschraubbarer Verschußdeckel, b) Gummiverschluß, c) äußerer Metallbehälter, d) Achse, um die das Aggregat rotiert, e) Glaseinsatz für die Waschflotte, f) zu waschendes Textilmuster, g) Metallkugeln, h) Gummilager

und die Möglichkeit, die Zahl der Kugeln zu variieren, gestattet zu untersuchen, ob das interessierende System Temperatureinflüssen und – in qualitativer Hinsicht – auch mechanischen Einflüssen ausgesetzt ist.

Zur Untersuchung von Desorptionsvorgängen wird ein mit einer gewissen Rußoberflächenkonzentration vorbeladenes Textilgut in die reine Lösung eingebracht; zur Untersuchung der Adsorptionsvorgänge wird die benötigte Rußmenge in der Lösung vorher dispergiert und dann ein reines Stoffmuster in das Launderometergefäß gegeben. Die Änderung der interessierenden Ruß-Oberflächenkonzentration wird in der Weise verfolgt, daß man in gewissen Zeitabständen das Textilgut dem Launderometer entnimmt, trocknet und über den Reflexionswert die Ruß-Oberflächenkonzentration bestimmt. Als Trocknungsmethode für die Baumwollap-

pen bewährte sich das Trockenbügeln zwischen Filterpapierblättern.

Die experimentellen Ergebnisse sind gut zu reproduzieren und führen sowohl von seiten der Rußadsorption als auch von seiten der Rußdesorption zu dem gleichen Zeitgesetz für beide Vorgänge.

Schließlich sei zur Untersuchungsmethodik noch erwähnt, daß sämtliche Versuche mit vollkommen gefülltem Launderometergefäß durchgeführt wurden, um von vornherein die Schaumbildung zu inhibieren. Auf diese Weise werden die bei der Rußadsorption bzw. Rußdesorption ablaufenden reinen Transporterscheinungen erfaßt und eventuelle Einflüsse des Schaumes ausgeschlossen.

Experimentelle Ergebnisse

a) Die Grundvorgänge, ihre Zeitabhängigkeit und Reversibilität

In Abb. 2 ist der bei 95° C aufgenommene zeitliche Ablauf einer Rußadsorption an Baumwolle in einer 0,5 g Natriumtetradecylsulfat und 0,1 g Ruß pro Liter enthaltenden

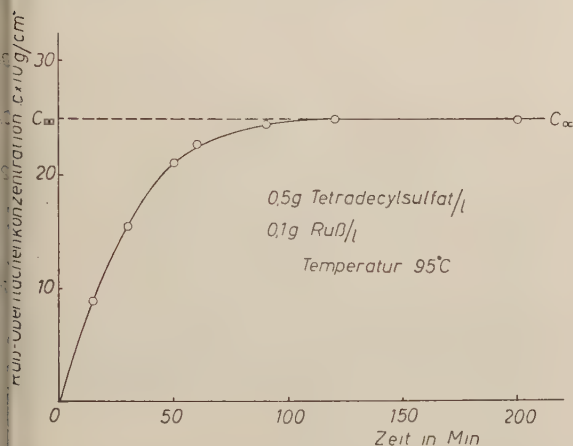


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf einer Rußadsorption an Baumwolle

Flotte dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, daß die Ruß-Oberflächenkonzentration (c) mit der Zeit (t) anfänglich stark zunimmt, sich nach längerer Expositionszeit jedoch einem konstanten Wert (c_{∞}) nähert. Auch der zeitliche Ablauf der Rußdesorption von Baumwolle führt nach anfänglicher starker Änderung der Ruß-Oberflächenkonzentration zu einem entsprechenden c_{∞} -Wert – Abb. 3.

Es erhebt sich nun die Frage, ob die aus Adsorptions- und Desorptionsversuchen erhältlichen c_{∞} -Werte echte Gleichgewichte zwischen Ruß-Oberflächenkonzentration und Ruß-Flottenkonzentration (c_b) darstellen oder nicht. Die Beantwortung dieser Frage

ist insofern von besonderer Bedeutung, als sie gleichlautend ist mit der Aussage, ob wir ein reversibles oder irreversibles System vor

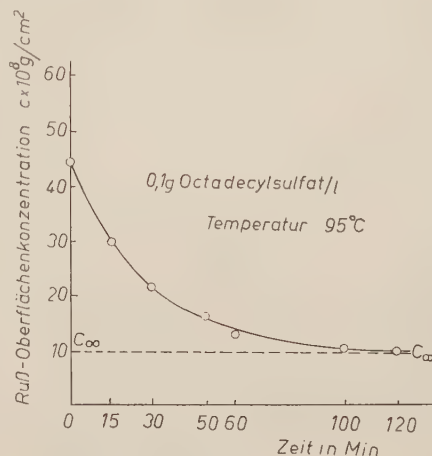


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf einer Rußdesorption von Baumwolle

uns haben. Im Fall der Reversibilität vereinfacht sich aber die mathematische Behandlung der Transportphänomene ganz wesentlich. Aus diesem Grunde wurden Versuche durchgeführt, die eine Kombination

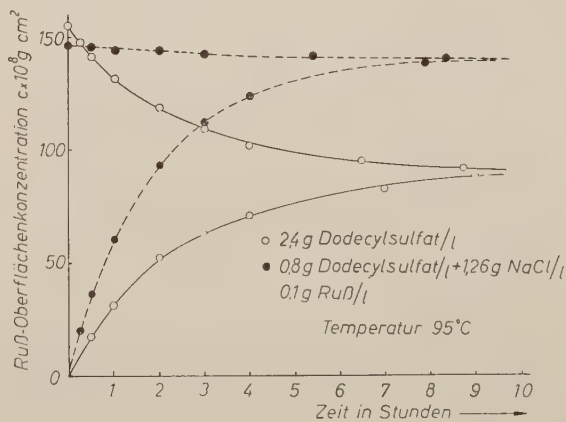


Abb. 4.

Kombinierte Adsorptions-Desorptions-Versuche

von Desorptions- und Adsorptionsversuch darstellen, d. h. das Launderometer wurde mit einem berußten und einem reinen Baumwollmuster und 0,1 g Ruß pro Liter beschickt. Die Änderungen der Ruß-Oberflächenkonzentration auf den beiden Mustern mit der Zeit bringt Abb. 4. Wie das Diagramm zeigt, streben die Desorptions- und Adsorptionskurven einem gemeinsamen c_{∞} -Wert zu. Wir haben daher ein reversibles System vorliegen.

b) *Einfluß verschiedener sonstiger Faktoren*

Von besonderem Interesse für die bei der Adsorption und Desorption von Ruß an Baumwolle ablaufenden Transporterscheinungen ist deren *Temperaturabhängigkeit*.

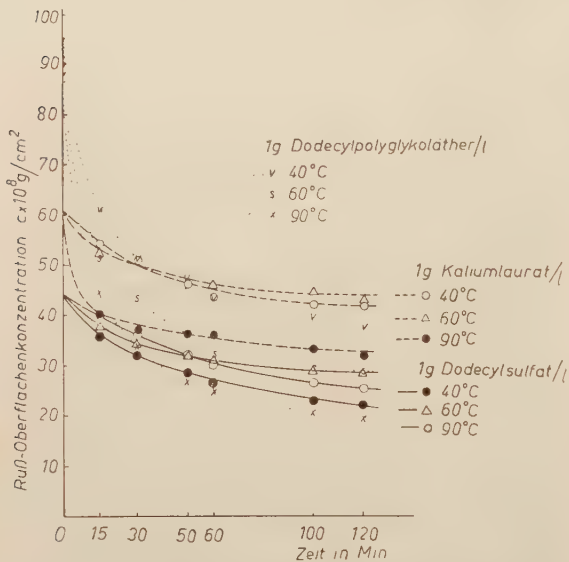


Abb. 5. Rußdesorption bei verschiedenen Temperaturen a) in einer Alkylsulfat enthaltenden Flotte, b) in einer Seife enthaltenden Flotte, c) in einer Alkylpolyglykoläther enthaltenden Flotte

Aus einer großen Anzahl von bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Desorptionskurven seien in der Abb. 5 Beispiele gebracht, die mit jeweils 1 g Natriumdodecylsulfat, Kaliumlaurat bzw. Dodecylpolyglykoläther pro Liter erhaltenen Zeitabläufe der Desorption wiedergeben. Es ist erkennbar, daß in allen Fällen, d. h. bei Natriumdodecylsulfat, bei Kaliumlaurat und bei dem mit 13 Mol Äthylenoxyd umgesetzten Dodecylalkohol, eine Temperaturabhängigkeit der Desorption existiert, daß dieselbe jedoch nicht einfacher Natur ist. Während nämlich die Rußdesorption bei Anwesenheit des Äthylenoxydanlagerungsproduktes mit steigender Temperatur eindeutig zunimmt, ist dies bei Verwendung des Alkylsulfates oder der Seife nicht mehr der Fall.

Es sei an dieser Stelle bereits angedeutet, daß die Temperaturabhängigkeit der Rußdesorption damit zusammenhängen dürfte, daß bei Gegenwart ionogener Substanzen das Potentialsystem, welches ein Pigmentteilchen bei der Adsorption bzw. Desorption zu durchlaufen hat, durch ein elektrostatisches Abstoßungspotential, das möglicherweise stark temperaturabhängig ist, merklich mitbe-

stimmt wird, während sich auf die Temperaturabhängigkeit der Rußdesorption bei Verwendung nichtionogener Mittel hauptsächlich die mit steigender Temperatur zunehmende thermische Beweglichkeit der Teilchen auswirkt.

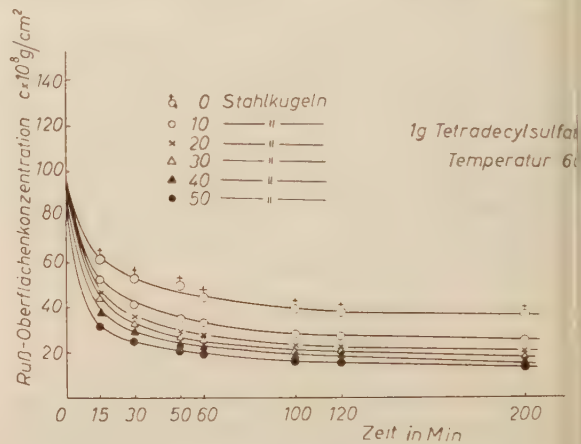


Abb. 6. Die Beeinflussung der Rußdesorption von Baumwolle durch Änderung der Kugelzahl im Launderometer

Inwieweit die Rußdesorption auch *mechanischen Einflüssen* ausgesetzt ist, wird durch die Abb. 6 demonstriert. Hier sind bei 60°C mit 1 g Natriumtetradezylsulfat pro Liter durch Variation der Kugelzahl im Launderometer erhaltene Rußdesorptionskurven eingetragen. Es ist ersichtlich, daß mit steigender Kugelzahl die Rußdesorption erwartungsgemäß gesteigert wird. Es sei erwähnt, daß ein analoges Bild bei der Aufnahme von Rußadsorptionskurven erhalten wird, d. h. die c_{∞} -Werte nehmen ebenfalls mit steigender Kugelzahl ab.

Nach diesen prinzipiellen Ergebnissen ist es von Interesse, in welchem Maße sich die

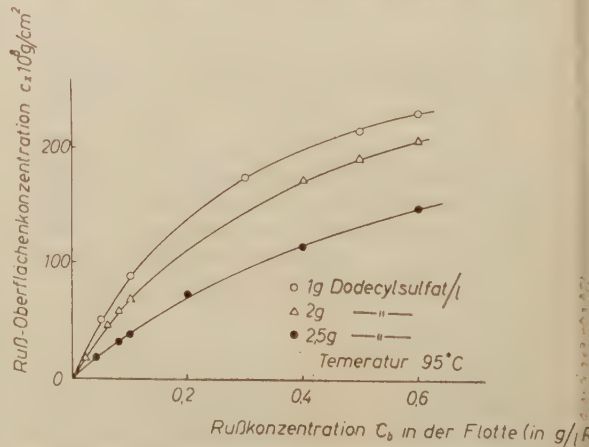


Abb. 7. Adsorptionsisothermen für Ruß an Baumwolle bei Gegenwart steigender Mengen Dodecylsulfat

Gleichgewichtskonzentration c_{∞} mit der Konzentration des Rußes in der Flotte c_b ändert. Ein Bild dieser Abhängigkeit vermittelt die Abb. 7, in der mit verschiedenen Konzentrationen an Dodecylsulfat bei 95° C erhaltene Ruß-Adsorptionsisothermen in einem c_{∞}/c_b -Diagramm eingetragen sind. Alle Isothermen entsprechen formell dem Langmuir-Typ.

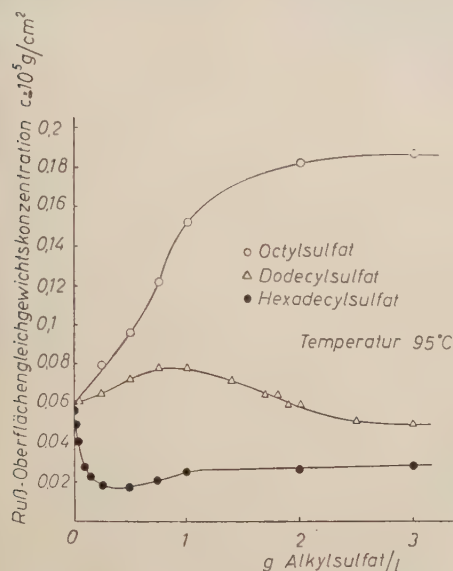


Abb. 8. Abhängigkeit der Ruß-Oberflächengleichgewichtskonzentration c_{∞} von Art und Konzentration der angewandten Alkylsulfate

Weiter wurde geprüft, wie sich c_{∞} mit Art und Konzentration der waschaktiven Substanz ändert. In Abb. 8 sind die c_{∞} -Werte für verschiedene Konzentrationen von Octyl-

Dodecyl- und Hexadecylsulfat bei konstanter Rußkonzentration c_b von 0,1 g pro Liter eingetragen. Man erkennt, daß die c_{∞} -Werte sehr stark sowohl von der Art als auch von der Konzentration der Alkylsulfate abhängen. Mit kleiner werdender Alkylsulfatkonzentration streben die drei dargestellten Kurvenzüge einem gemeinsamen c_{∞} -Wert zu, welcher dem Wasserwert entspricht. Letzterer Wert kann nicht direkt bestimmt werden, weil ohne waschaktive Substanz bei 95° C eine starke Rußkoagulation auftritt.

Mit dieser rein experimentellen Behandlung der die Rußadsorption und Rußdesorption beeinflussenden Größen soll zunächst nur prinzipiell gezeigt werden, in welcher Weise der Ablauf des Waschprozesses von den verschiedenen Faktoren abhängt. In einer weiteren Abhandlung soll versucht werden, diesen Komplex auch theoretisch aufzuschlüsseln.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Aufnahme der Desorptions- und Adsorptionsabläufe für das System Baumwolle/Ruß beschrieben. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, wie die untersuchten Transportphänomene von den verschiedensten Faktoren, wie Zeit, Temperatur, mechanischer Energie, Pigmentkonzentration in der Flotte, Art der waschaktiven Substanz und Konzentration an waschaktiver Substanz, abhängen. Für die theoretische Behandlung ist von besonderer Bedeutung, daß echte Gleichgewichte zwischen den Rußkonzentrationen auf der textilen Oberfläche und der mit dieser Oberfläche in Berührung stehenden Flotte existieren.

Schrifttum

- 1) Strauss, W., Kolloid-Z. **150**, 134 (1957).
- 2) Götze, E., Kolloid-Z. **64**, 222 (1933).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)

The Influence of Ultrasonic Waves on the Hydrogen Ion Concentration and the Stability of Colloidal Solutions

By Satya Prakash and Ashim Kumar Ghosh

With 4 tables

(Received June 4, 1957)

In a previous note published by the present authors [Prakash and Ghosh (1) 1957], from this laboratory, it has been reported that the sols of ferric hydroxide, stannic hydroxide, prussian blue, cupric ferrocyanide, antimony sulphide, and arsenious sulphide do not show a change in electrical conductivity after exposure to ultrasonic waves, obtained from Mullards high frequency generator with barium titanate as transducer working at a frequency of 2 Mc/s. These authors, however, observed a visual change in the case of cupric ferrocyanide on exposure to these waves.

In the present communication, we are recording our results on the changes of p_H of a number of sols and also the stability of antimony sulphide and ceric hydroxide sols after exposure to these waves.

Experimental

As in the previous note (loc. cit.), the sols were taken in a jena glass container and maintained in a

bath at a constant temperature (35°C). The ultrasonic waves were passed through the sols for various periods extending to about 3 to 5 hours from *Mullards* high frequency ultrasonic generator working at 225 watts and barium titanate transducer furnishing a frequency of 2.1 Mc/s. The reactions were carried in one and the same reaction vessel, placed at a fixed distance from the surface of the crystal. The relative positions of the transducer and reaction vessel were so adjusted as to furnish a good fountain, invariably accompanied with a dense fog. The volume of the sol introduced in the vessel was 30 ml. The temperature was maintained at 35°C. A small quantity of the sol was taken out from time to time for the determination of p_H . Glass electrodes were used for the measurement of the hydrogen ion concentration. Sols investigated in this paper were the following:

1) The preparation of ferric hydroxide, stannic hydroxide, prussian blue, cupric ferrocyanide, antimony sulphide and arsenic sulphide have been described in the previous note (loc. cit.). The concentration of these sols used in this paper are as follows:

Ferric hydroxide – containing 9.6 gm of ferric oxide per litre.

Stannic hydroxide – containing 1.8 gm stannic oxide per litre.

Cupric ferrocyanide – containing 4.32 gm of the substance per litre.

Prussian blue – containing 0.15 gm of the substance per litre.

Antimony sulphide – containing 0.66 gm of the substance per litre.

Arsenious sulphide – containing 3.7 gm of the substance per litre.

2) Vanadium pentoxide (containing 1.90 gm of V 285 per litre) – It was prepared by grinding ammonium vanadate with concentrated hydrochloric acid washing the red vanadic acid a number of times with water till it passed into the colloidal state. The sol was purified by dialysis.

3) Manganese dioxide (containing 0.82 gm of MnO_2 per litre) – It was prepared by mixing a dilute solution of potassium permanganate with hydrogen peroxide and dialysing the sol for purification.

4) Chromium hydroxide (containing 2.56 gm of Cr_2O_3 per litre) – It was prepared by precipitating chromium hydroxide from a solution of chromic chloride and ammonia and redissolving the precipitate in just an excess of ammonia. The solution was finally dialysed till it furnished a clear green sol.

5) Aluminium hydroxide (containing 1.65 gm of Al_2O_3 per litre) –

It was prepared by mixing aluminium chloride and ammonia solution and washing the precipitate till free from electrolytes. The precipitate was peptised with a minimum quantity of acetic acid and the sol was finally dialysed.

6) Ceric hydroxide (containing 7.10 gm of CeO_2 per litre) –

It was prepared by dialysing a 10 per cent solution of ceric ammonium nitrate.

7) Uranium ferrocyanide (containing 5.13 gm of U_3O_8 per litre) –

It was prepared by adding a solution of potassium ferrocyanide to uranyl nitrate solution and dialysing the mixture.

8) Ferric arsenate (containing 19.32 gm of the substance per litre) –

It was prepared by dialysing a mixture of ferric chloride (in excess) and potassium dihydrogen arsenate (taken short of precipitation).

9) Ferric phosphate (containing 15.50 gm of the substance per litre) –

It was prepared by dialysing a mixture of ferric chloride (in excess) and potassium dihydrogen phosphate (taken short of precipitation).

The table 1 gives those sols which showed a slight decrease in p_H when exposed to ultrasonic waves. In table 2 are recorded the results of those sols which showed a slight increase in p_H , and in the table 3, are recorded such sols as did not show any appreciable change in p_H after exposure to these waves.

Table 1

Exposure	0 hr.	1 hr.	2 hrs.	p_H 3 hrs.	4 hrs.
Antimony sulphide	4.30	4.00	3.51	3.12	3.00 (precipitated)
Arsenious sulphide	3.68	3.62	3.52	3.40	3.38 (precipitated)
Vanadium pentoxide	3.74	3.70	3.66	3.59	—
Stannic hydroxide	7.44	7.36	7.20	6.94	—
Manganese dioxide	9.64	9.19	8.66	8.34 (precipitated)	—
Chromium hydroxide	4.06	3.86	3.60	3.58	—

Table 2

Exposure	0 hr.	1 hr.	2 hrs.	p_H 3 hrs.	4 hrs.	5 hrs.
Prussian blue	7.71	7.72	7.77	7.80	—	—
Cupric ferrocyanide	7.04	7.77	8.30	8.60	—	—
Uranium ferrocyanide	6.05	7.42	7.50	7.52	—	6.84 (precipitated)
Aluminium hydroxide	3.80	3.84	4.02	4.13	—	—
Ceric hydroxide	4.03	4.24	set to gel.	—	—	—

Table 3

Exposure	0 hr.	p_H 1 hr.	2 hrs.	3 hrs.
Ferric arsenate	2.82	2.81	2.80	2.78
Ferric phosphate	3.18	3.17	3.15	3.08
Ferric hydroxide	4.39	4.38	4.34	4.30

It is interesting to note that the sols of arsenic and antimony sulphide, manganese dioxide and uranium ferrocyanide precipitate out after exposure of three to five hours.

The diluted sols of cupric ferrocyanide and prussian blue presented very interesting cases. The former sol underwent a slight change of dispersion after exposure to ultra-

sonic waves as indicated by the variation in tinge. The initial sol was brownish-red in colour. After an hour it became deeper red. The colour remained constant for some time, and then it assumed a blackish tinge, which changed to a green colour. This on further exposure furnished a black precipitate. Similar colour change was observed with the prussian blue sol. The deep blue colour of the sol slowly changed into green in the course of about 5 hours of exposure. The sol when allowed to stand overnight furnished a slight precipitate.

Ceric hydroxide set to a gel even after an exposure for 2 to 3 hours and the yellow colour of the sol further deepened.

Another effect of long exposure was observed in the case of the chromium hydroxide sol. On exposing the sol for about three hours, it showed a change in colour and exhibited a reddish-green fluorescence like appearance.

Table 4

	Amount of electrolytes necessary for coagulation		
	KCl N/5	HCl N/10	BaCl ₂ M/500
0	3.2 cc.	3.2 cc.	3.9 cc.
1	3.0 „	2.8 „	3.6 „
2	—	2.2 „	3.4 „
3	2.8 „	1.8 „	2.5 „
4	2.6 „	2.2 „	—

The instability of the sol, specially in the case of antimony sulphide, is illustrated

from our coagulation experiments recorded in table 4. In each case 5 ml of arsenic sulphide were taken and total volume after mixing the electrolytes were kept constant to 12 ml. The coagulation points were recorded after 2 hours.

Summary

The influence of ultrasonic waves on the hydrogen ion concentration of several colloids have been studied. It has been found that the sols of antimony sulphide, arsenious sulphide, stannic hydroxide, chromium hydroxide, vanadium pentoxide and manganese dioxide show slight decrease in p_H values. On the other hand the sols of prussian blue, copper ferrocyanide, uranium ferrocyanide, aluminium hydroxide and cerium hydroxide show an increase and that of ferric arsenate, ferric phosphate and ferric hydroxide do not show any change in p_H values. Further the sols of antimony sulphide, arsenic sulphide, manganese dioxide and uranium ferrocyanide coagulate on prolonged exposure and ceric hydroxide sol sets to a gel.

Zusammenfassung

Es wurde der Einfluß von Ultraschall auf die Wasserstoffionenkonzentration mehrerer Kolloide untersucht. Sole von Antimonsulfid, Arsensulfid, Zinnhydroxyd, Chromhydroxyd, Vanadiumpentoxyd und Mangandioxyd zeigen eine leichte Verminderung der p_H -Werte. Andererseits lassen Sole von Preußisch-Blau, Kupferferrocyanid, Uranferrocyanid, Aluminiumhydroxyd und Cerhydroxyd einen Anstieg erkennen, während Ferriarsenat-, Ferriphosphat- und Ferrihydroxyd-Sole keinerlei Veränderung der p_H -Werte zeigen. Außerdem koagulieren Sole von Antimonsulfid, Arsensulfid, Mangandioxyd und Uranferrocyanid bei längerer Beschallung, und Cerhydroxyd bildet ein Gel.

Reference

- 1) Prakash, S. and A. K. Ghosh, Kolloid-Z. **151**, 72-73 (1957).

Aus den Farbenfabriken Bayer A. G. Leverkusen

Ein automatisches Trübungstitrationsphotometer

Von Hanswalter Giesekus

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 25. März 1958)

Einleitung

Die Messung der Trübung ursprünglich klarer makromolekularer Lösungen infolge kontinuierlicher Zugabe einer Fällflüssigkeit läßt unter gewissen Voraussetzungen Rückschlüsse auf die Molekulargewichtsverteilung der betreffenden makromolekularen Substanz zu. In anderen Fällen erlaubt dasselbe Verfahren zu entscheiden, ob ein Polymerisat einheitlich ist oder ob es aus mehreren Mischkomponenten besteht, sowie eine Unterscheidung von linearen und verzweigten Polymeren.

Da die bisher im allgemeinen verwendeten Verfahren, insbesondere die Methode der Fällungsfraktionierung, sehr zeitraubend sind, es andererseits aber in vielen Fällen von Bedeutung ist, in kurzer Zeit und mit wenig Materialverbrauch derartige Aussagen zu erhalten, ist die Trübungstitrationsmethode von erheblichem Interesse sowohl für die rasche Kennzeichnung von Versuchsmaterial als auch für eine laufende Kontrolle von u. U. in großer Zahl anfallenden Betriebsprodukten.

Die Trübungstitrationsmethode erlaubt unter Verbrauch von nur einigen Milligramm

Substanz in wenigen Stunden die gewünschten Kurven zu gewinnen. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß eine solche Messung weitgehend automatisiert werden kann. Indessen sind die zwecks Gewinnung genügend scharfer Aussagen an das Photometer zu stellenden Anforderungen in verschiedener Hinsicht recht hoch, insbesondere, was die Konstanz von Lichtintensität, Verstärkungsgrad, Dosiergeschwindigkeit, Durchmischung und Temperatur anbetrifft.

Trotz der Vielzahl der bisher entwickelten und im Handel befindlichen Photometer, Kolorimeter, Nephelometer usw. gibt es unseres Wissens bisher kein Gerät, für welches alle oben genannten Bedingungen zugleich erfüllt sind und welches außerdem eine automatische Durchführung der Messung ermöglicht. Aus diesem Grunde wurde von uns das im folgenden beschriebene automatische Trübungstitrationsphotometer entwickelt¹⁾. Leitziel war dabei, ein Gerät zu konstruieren, welches trotz hoher Genauigkeit dennoch so robust gebaut und bezüglich Wartung und Bedienung so anspruchslos ist, daß es in jedem normalen Labor betrieben werden kann.

1. Die Methode und ihre Anwendung

Der Beschreibung des Photometers soll eine kurze Erläuterung der Methode und ihres Anwendungsbereiches vorangestellt werden²⁾:

Die Trübungstitrationmethode wurde von *Morey* und *Tamblyn* (Kodak Research Laboratories, Rochester, New York) (3) eingeführt³⁾ und ist seither in einer Anzahl von Laboratorien angewandt und weiter ausgebaut worden⁴⁾. Sie ist im Grunde eng mit der Methode der Fällungsfractionierung⁵⁾ verwandt und unterscheidet sich hiervon im wesentlichen nur dadurch, daß das zeitraubende Absitzenlassen, Filtrieren, Trocknen und Wägen der Fällung durch eine „optische Wägung“ ersetzt wird. Dazu wird die bei einer kontinuierlichen Fällung erzeugte Lichtstreuung (*Tyndall-Effekt*) bzw. Ex-

tinktion gemessen oder registriert und gegen die Fällmittelkonzentration aufgetragen. Die Trübungsintensität steht also hier für die ausgefällte Substanzmenge, während die Fällmittelkonzentration an die Stelle des Molekulargewichts tritt. Ein weiterer wichtiger Unterschied besteht noch darin, daß man bei der Trübungstitration mit einer um ein bis zwei Zehnerpotenzen niedrigeren Konzentration arbeitet als bei der Fällungsfractionierung, wodurch der Trenneffekt in vielen Fällen beträchtlich verbessert wird.

Die entscheidende Bedingung für die Anwendbarkeit der Methode besteht nun darin, für den jeweils zu untersuchenden Stoff ein geeignetes Lösungsmittel-Fällmittel-System ausfindig zu machen, welches stabile Trübungen mit einer nicht sehr stark von der Konzentration abhängigen Teilchengröße liefert und in dem sich ein gleichgewichtsnaher Zustand hinreichend schnell einstellt. Außerdem sollen die Brechungsindizes von Lösungsmittel und Fällmittel genähert übereinstimmen⁶⁾. Das Aufsuchen eines solchen Systems ist u. U. mühsam, doch sind für viele hochpolymere Substanzen bereits gut geeignete Lösungsmittel-Fällmittel-Kombinationen bekannt, welche aller Voraussicht nach auch noch für eine Anzahl weiterer Stoffe benutzt werden können.

Die Trübungstitrationmethode als eine Methode zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung ist eine *Relativmethode*, die der Eichung mit Hilfe von Fraktionen bedarf⁷⁾. Die Durchführung dieser Eichung ist an verschiedene Bedingungen geknüpft, die von Fall zu Fall mit unterschiedlicher Genauigkeit erfüllt sind⁸⁾. Darüber hinaus ist die Trübungstitrationmethode aber natürlich eine *Absolutmethode* zur Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens der Substanzen, und in vielen Fällen ist die Kenntnis dieses Löslichkeitsverhaltens an sich schon ebenso aufschlußreich wie die Kenntnis der Molekulargewichtsverteilung⁹⁾. Z. B. verwenden

¹⁾ Das Gerät wird von der Agfa A.G. gefertigt und vertrieben.

²⁾ Außer in den im folgenden zitierten Originalarbeiten wird die Methode in (1) und ausführlicher noch in (17) dargestellt.

³⁾ Eine Vorstufe der Methode findet man schon etwas früher bei *Adams* und *Powers* (2).

⁴⁾ An erster Stelle ist hier wohl das Physikalisch-chemische Laboratorium der Universität Lüttich zu nennen, siehe dazu (4, 6, 10, 11), sowie die Diskussion in (17).

⁵⁾ Vgl. dazu etwa (1).

⁶⁾ Diese Bedingung ist nicht sehr kritisch. Nötigenfalls kann man durch Zusatz anderer Stoffe zu Lösungs- oder Fällmittel eine Angleichung der Brechungsindizes erreichen.

⁷⁾ Verschiedene Auswertverfahren werden in (3, 4, 5, 11, 13, 15) und (18) wiedergegeben.

⁸⁾ Daraus erklärt sich eine gewisse Streuung in der Beurteilung der Leistungsfähigkeit und Zuverlässigkeit der Methode.

⁹⁾ Ganz analog liegen die Verhältnisse bei der Viskositätsmethode als einer Methode zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichts. Auch hier ist die Eichung an verschiedene Voraussetzungen geknüpft, die meist nur genähert erfüllt sind. Dadurch wird aber die praktische Bedeutung der Methode nicht in Frage gestellt.

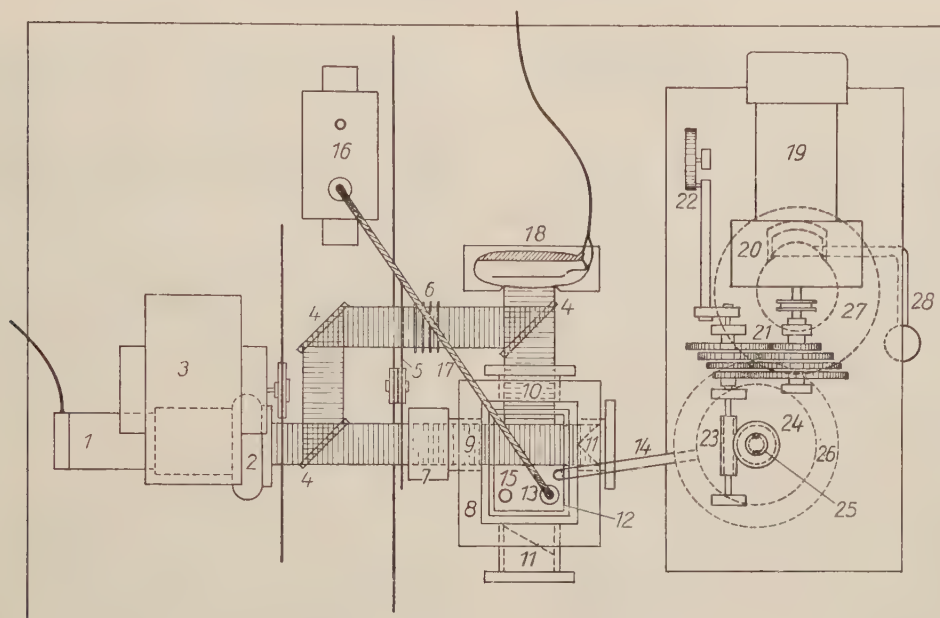


Abb. 1. Grundrisschema des mechanisch-optischen Teils

1 Photometerlampe – 2 Kondensor mit Irisblende und Filtertasche – 3 Synchronmotor mit Wechsellichtblende – 4 Planparallele Umlenkplatten – 5 Verschlussblende – 6 Grauscheiben (herausklappbar) – 7 Streulichtblende – 8 Temperiergefäß – 9 Eintrittsfenster – 10 Austrittsfenster – 11 Lichtfallen – 12 Meßküvette – 13 Schraubenrührer – 14 Fällmittelzuleitung – 15 Thermometer – 16 Synchron-Rührmotor mit zwei wahlweise anschließbaren gleichsinnig laufenden Wellenenden – 17 Flexible Welle – 18 Vakuumphotozelle mit Gehäuse – 19 Synchronmotor für Pumpenantrieb – 20 Angeflanshtes Untersetzungsgetriebe – 21 Wechselgetriebe – 22 Schalt- rad zum Wechselgetriebe – 23 Antriebsschnecke – 24 Schneckenrad – 25 Kolbenspindel mit Führungsnuten – 26 Pumpenzylinder mit Wärmeisolierrmantel – 27 Standsäule des Pumpenteils – 28 Hebel zum Hochfahren und Ausschwenken des Pumpenteils

Melville und Stead (14) die Methode zur Unterscheidung von Copolymerisaten und Polymerisatmischungen, sowie zur qualitativen Feststellung von Verzweigungen, und wir selbst haben die Alterung von verschiedenen Vorpolymerisaten und Polymerisaten mit der Methode verfolgt. Der Praktiker wird den Wert der Methode danach beurteilen, inwieweit sie ihn instand setzt, seine Proben besser bzw. schneller zu prüfen, als es ohne sie möglich wäre.

Die Trübungstitrationsmethode ist nach unserer Kenntnis bisher auf folgende Stoffe erfolgreich angewandt worden¹⁰⁾:

Zellulose-Dinitrat (4), -Diacetat (6, 20) und -Acetobutytrat (3), Dextrane (9), hochpolymere Harze (2), insbesondere Phenolharze (16) und Silikonharze (20), Polymethacrylsäuremethylester (5, 19), Polystyrol (8, 14, 19), Polyvinylacetat (7, 19), Polyvinylcarbazol (10), Polyvinylchlorid (11), Polyvinylpyrrolidon (17, 18), Polyacrylnitril (12, 20), Polyamid (15, 20), Polyurethan (20), Polycarbonat (20), Polyisobutylen (19), Naturkautschuk (mastiziert und unmastiziert) (19), Guttapercha (19), Balata (19), Cyclokautschuk (19), Polyisopren (19), Polychlorbutadien (19, 20), sowie Copolymerisate von

Styrol und Vinylacetat mit Methacrylsäuremethylester (14), von Acrylnitril mit Acrylester, Styrol, Butadien (19) und Vinylacetat (20), von Butadien mit Acrylnitril und Styrol (19).

2. Beschreibung des Photometers

a) Gesamtanordnung

Das vollständige Gerät besteht aus fünf Einheiten, die auf und in einem Schranktisch untergebracht sind. Es sind dies: mechanisch-optischer Teil (d. i. das eigentliche Photometer), Stabilisator (Netzteil), Verstärker, Schreiber und Thermostat. Die Anordnung kann im unverdunkelten Raum betrieben werden. Zu vermeiden sind während des Betriebes lediglich Erschütterungen, sowie stärkere Temperaturschwankungen.

b) Der mechanisch-optische Teil

Das Photometer (vgl. Abb. 1) arbeitet nach dem Ein-Strahl-Prinzip und verwendet als Lichtquelle eine Niedervolt-Glühlampe (6 V, 15 W), die zusammen mit Kondensor und Irisblende in einem geschlossenen Gehäuse angeordnet ist. Mit Hilfe einer durch einen Synchronmotor angetriebenen rotierenden Sektorblende wird das Licht mit einer von der Netzfrequenz verschiedenen Frequenz ($n = 66\frac{2}{3}$ Hz) zerhackt. Es gelangt danach durch das Eintrittsfenster eines doppelwandigen

¹⁰⁾ Wenn mehrere Literaturzitate angeführt sind, so sind jeweils verschiedene Lösungsmittel-Fällmittel-Systeme verwandt worden, oder es liegen sonstwie bemerkenswerte Unterschiede vor.

Temperiergefäßes in die rechteckige Meßküvette¹¹⁾ und wird dort infolge der Trübung der Versuchsflüssigkeit teilweise zerstreut. Das Temperiergefäß wird von einer Thermostatflüssigkeit – im allgemeinen Wasser – durchflossen und ist zur Vermeidung einer stärkeren Erwärmung der Umgebung auf einer isolierenden Unterlage montiert und auch außen mit einem wärmeisolierenden Material verkleidet, so daß man bei Temperaturen bis zu etwa 100° C arbeiten kann. Das unter 90° zur Einfallsrichtung gestreute Licht¹²⁾ verläßt durch ein Austrittsfenster das Temperiergefäß und fällt auf eine rotempfindliche Vakuumphotozelle, mit Hilfe derer seine Intensität gemessen bzw. registriert wird.

Die Dosierpumpe besteht aus einem Glaszylinder von 200 ml Inhalt mit einem eingeschlifften und durch zwei Federringe abgedichteten Kolben. Dieser wird mit Hilfe eines Synchronmotors unter Zwischenschaltung eines Wechselgetriebes, das vier verschiedene Dosiergeschwindigkeiten zwischen 7 und 35 ml/h einzustellen gestattet, sehr langsam und gleichmäßig nach unten bewegt. Die dadurch verdrängte Fällflüssigkeit verläßt den Zylinder durch eine Bodenöffnung und wird durch ein mehrfach gebogenes Kapillarrohr in die Küvette geleitet. Zur Füllung der Pumpe kann ein Schnellgang betätigt werden, der innerhalb von etwa 5 Minuten den Kolben nach oben fährt¹³⁾. Wenn die untere oder obere Grenzlage erreicht ist, wird der Motor automatisch ausgeschaltet und kann erst wieder anlaufen, wenn die Fahrrichtung umgeschaltet worden ist.

Zur Erhöhung der Konstanz der Dosiergeschwindigkeit ist der Zylinder von einem Glasmantel umgeben, der ein isolierendes Luftpolster einschließt.

Durch drei Planglasplatten wird aus dem Hauptstrahl hinter der Wechsellichtblende ein Nebenstrahl abgespalten, an der Küvette vorbeigeführt und auf die Photozelle gelenkt. Zur Intensitätsangleichung sind in diesen Strahlengang noch vier Graufilter verschiedener Dichte eingebracht, die wahlweise herausgeklappt werden können. Eine Lochblende sperrt entweder den Nebenstrahl (während der Messung), den Hauptstrahl (zur Intensitätskontrolle) oder auch beide Strahlen gleichzeitig (zur Dunkelstromkontrolle).

Während der Zugabe der Fällflüssigkeit wird durch einen im Küvettendeckel befestigten schraubenförmigen Glasrührer die Mischung gleichmäßig umgewälzt. Als Antrieb dient auch hier ein Synchronmotor mit einem Getriebe, das zwei gleichsinnig laufende Wellenenden mit ca. 60 bzw. 250 UpM besitzt. Die Übertragung geschieht dabei über eine wahlweise auf eines der beiden Enden aufsteckbare flexible Welle. Im Küvettendeckel ist außerdem noch ein Stutzen angebracht, durch welchen ein Thermometer eingeführt werden kann. Weiterhin befindet sich darin noch ein verschließbares Einblickfenster.

Der mechanisch-optische Teil ist auf einer rechteckigen Platte (30 × 50 cm) montiert, unter welcher sich ein Kasten befindet, der die elektrische Schaltung enthält und an dessen Frontplatte die Bedienungsknöpfe und -schalter angebracht sind. Mit Ausnahme der Dosierpumpe ist die oben beschriebene Anordnung durch einen abnehmbaren Kasten lichtdicht verschlossen.

¹¹⁾ Ihr Inhalt beträgt ca. 240 ml. Die Anfangsfüllung muß mindestens 50 ml betragen.

¹²⁾ Durch Messung des Streulichtes an Stelle der Extinktion wird ein viel größerer Konzentrationsbereich erfassbar und außerdem die Meßgenauigkeit erheblich gesteigert.

¹³⁾ Das Schnellganggetriebe ist in Abb. 1 nicht eingezeichnet.

c) Der Stabilisator

Der Stabilisator dient dazu, genügend konstante Spannungen für die Photometerlampe und den Verstärker zu liefern. Er besteht im wesentlichen aus zwei magnetischen Konstanthaltern mit Kompensationswicklung zur Regelung des Lampenstroms und der Anodenspannung der Verstärkerröhren. Bei der letzteren erfolgt nach der Gleichrichtung noch eine zusätzliche Stabilisierung durch zwei Glimmröhren. Bei der ersteren wird dagegen zur Beseitigung der verbleibenden langsam veränderlichen Schwankungen im Lampenkreis ein Eisenwasserstoff-Widerstand angeordnet. Schließlich enthält der Stabilisator noch einen Transformator mit nachgeschaltetem Gleichrichter für den Heizstrom der beiden Eingangsrohren des Verstärkers.

d) Der Verstärker

Die Verstärkung des Photostroms erfolgt in einem dreistufigen RC-gekoppelten Verstärker. Mit Hilfe einer handelsüblichen Röhre in Verbindung mit einem hochohmigen Gitterwiderstand und Stromgegenkopplung über den Kathodenwiderstand erreicht man einen hohen Eingangswiderstand. Mit einem Spannungsteiler kann die Verstärkung in fünf Stufen verändert werden, wobei das Verstärkungsverhältnis benachbarter Stufen etwa 1:3 beträgt. Zur Aussiebung von Störfrequenzen dient ein RC-Brückenfilter. Die Abstimmung desselben wurde mit Rücksicht auf etwaige Netzfrequenzänderungen, die proportional in die Modulationsfrequenz eingehen, so gewählt, daß bei Netzfrequenzänderungen unterhalb $\pm 2\%$ kein Amplitudenabfall eintritt. Den Verstärkerausgang bildet eine Kathodenstufe, die über einen Anpassungsübertrager die Meßfrequenz gleichspannungsfrei dem Meßgleichrichter zuleitet. Zur Stabilisierung der Verstärkung sind verschiedene Gegenkopplungen angebracht. Stabilisator und Verstärker gewährleisten bei normalen Betriebsbedingungen über mehrere Stunden hin eine Genauigkeit der Lichtintensitätsmessung von etwa $\pm 2\%$. Dem entspricht eine Schwankung des Lampenstroms von weniger als $\pm 0,5\%$.

e) Schreiber und Thermostat

Grundsätzlich kann jeder Schreiber verwendet werden, der für Vollausschlag einen Strombedarf von nicht mehr als 100 μ A hat und dessen Innenwiderstand etwa 1600 Ω beträgt. Um die Empfindlichkeit des Gerätes voll auszunutzen, verwenden wir einen Breitband-Kompensator-Punktschreiber¹⁴⁾ mit 25 cm Schreibbreite, einer Punktfolge von 20 sec und einer Vorschubgeschwindigkeit von 120 mm/h.

Als Thermostat kann ebenfalls ein beliebiger Flüssigkeits-Umlaufthermostat verwendet werden. Da aber der Flüssigkeitsbedarf im Temperiermantel gering ist und keine besonders hohen Anforderungen gestellt werden, so genügt eines der im Handel befindlichen kleineren Modelle.

Schluß

Bei der Konstruktion des oben beschriebenen Gerätes sind eine Menge von Anregungen aus dem zitierten Schrifttum verarbeitet¹⁵⁾

¹⁴⁾ Das Diagramm eines Punktschreibers ist bequemer auszuwerten als das eines Linienschreibers, da die Punkte zugleich Zeitmarken angeben.

¹⁵⁾ Das Lütticher Trübungstitrationsphotometer verfügt in der zuletzt beschriebenen Ausführung – vgl. (11) – über eine Mehrwinkelregistrierung (für Streulicht unter

und außerdem die Erfahrungen einer acht-jährigen eigenen Beschäftigung mit der Trübungstitrationsmethode verwertet worden.

Herrn Prof. Dr. H. A. Stuart sei für die Anregung zur Beschäftigung mit der Methode und für manche wertvollen Hinweise und Ratschläge, Herrn Dr. W. Meskat für die Förderung der Untersuchungen herzlich gedankt. Ebenso gehört mein Dank Herrn Ingenieur H. Koch für die Entwicklung von Stabilisator und Verstärker, sowie den Herren Feinmechanikern H. Spindler und H. Stollorz für ihre Mitarbeit bei der Planung und beim Bau des mechanisch-optischen Teils.

Zusammenfassung

Nach einer kurzen Erläuterung der Trübungstitrationsmethode und insbesondere der Bedingungen für ihre Anwendbarkeit, sowie einer Aufzählung derjenigen hochpolymeren Stoffe, auf welche die Methode bisher erfolgreich angewandt worden ist, folgt die Beschreibung eines automatisch arbeitenden Trübungstitrationsphotometers. Die wesentlichen Kennzeichen dieses Gerätes, welches so robust gebaut und so einfach zu bedienen ist, daß es in jedem normalen Labor betrieben werden kann, sind: Ein-Strahl-Prinzip, Wechsellichtmethode, Messung des unter 90° gestreuten Lichts mit einer Vakuumphotozelle und nachfolgender Verstärkung durch einen dreistufigen Resonanzverstärker, doppelte Stabilisierung von Lampenstrom und Verstärkerspannungen, Dosierung des Fällmittels durch Pumpe mit Synchronmotorantrieb und umschaltbares Getriebe für vier Dosiergeschwindigkeiten, synchron-

45°, 90°, 135°, sowie Extinktion), arbeitet bei konstanter Flüssigkeitsmenge und verdrängt die Fällflüssigkeit durch ein Quecksilbervolumen. Solche Einrichtungen sind von uns deshalb nicht eingebaut worden, da dies kaum mit dem in der Einleitung formulierten Leitziel zu vereinen gewesen wäre. Doch ist z. Zt. bei uns ein weiteres, vorwiegend für Forschungszwecke gedachtes Photometer im Bau, welches Mehrwinkelregistrierung besitzt und die Fällung bei konstantem Volumen durchführt.

angetriebener Rührer mit zwei Rührgeschwindigkeiten, temperierte Küvette, Arbeitstemperaturen bis ca. 100°C, Registrierung auf Breitbandschreiber.

Schrifttum

- 1) Schulz, G. V., Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung durch Zerlegung in Fraktionen; in H. A. Stuart, *Die Physik der Hochpolymeren*, Bd. 2, S. 726ff., (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953).
- 2) Adams, H. E. and P. O. Powers, *Ind. Eng. Chem. Anal.* **15**, 711 (1943).
- 3) Morey, D. R. and J. W. Tambllyn, *J. Appl. Phys.* **16**, 419 (1945).
- 4) Oth, A., *Bull. Soc. Chim. Belg.* **58**, 285 (1949).
- 5) Harris, I. and R. G. Miller, *J. Polym. Sci.* **7**, 377 (1951).
- 6) Bischoff, J. et V. Desreux, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **60**, 137 (1951).
- 7) Morey, D. R., E. W. Taylor and G. P. Waugh, *J. Coll. Sci.* **6**, 470 (1951).
- 8) Graham, J. P., unveröffentlichte Untersuchung aus dem Laboratorium der Dow Chemical Co.; mitgeteilt in R. H. Boundy and R. F. Boyer, *Styrene*, pp. 408-409 (New York 1952).
- 9) Gronwall, A., H. Hint, B. Ingelman, G. Wallenius and O. Wilander, *Scand. J. Chem. Lab. Invest.* **4**, 363 (1952).
- 10) Hengstenberg, J., *Angew. Chem.* **13**, 350 (1953).
- 11) Oth, A. et V. Desreux, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **63**, 261 (1954).
- 12) Oth, A. et J. Bisschops, *C. rend. 27. Congr. Internat. Chim. Ind. Bruxelles 1954*, Vol. III, pp. 426-29.
- 13) Claesson, S., *J. Polym. Sci.* **16**, 193 (1955).
- 14) Melville, H. W. and B. D. Stead, *J. Polym. Sci.* **16**, 505 (1955).
- 15) Gordijenko, A., W. Griehl und H. Sieber, *Faserforsch. Textiltechn.* **6**, 105 (1955); Griehl, W., *Faserforsch. Textiltechn.* **6**, 260 (1955).
- 16) Čepelák, J., *Plaste u. Kautschuk* **2**, 34 (1955).
- 17) Hengstenberg, J., *Z. Elektrochem.* **60**, 236 (1956).
- 18) Scholtan, W., *Makromolekulare Chem.* **24**, 104 (1957).
- 19) Hoffmann, M., unveröffentlichte Untersuchungen aus dem Chemischen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen, während der Jahre 1956-1958.
- 20) Giesekus, H., unveröffentlichte Untersuchungen aus dem Physikalischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen, während der Jahre 1951-1958.

From the Chemical Laboratories, Lucknow University, Lucknow (India)

A Study of Conductivity of the Systems: Water-0.2 N Sodium Salts of Fatty Acids and Butanol-I Presence of Free Acids and Alkali (Part I)

By A. N. Bose and K. N. Mehrotra

With 2 tables

(Received June 13, 1957)

Introduction

The electrical conductivity of various aqueous soap solutions has been measured by several workers but the effect of organic substances on it has not been much studied. Recently the electrical conductance of soap solutions in presence of different alcohols has been measured by Bose and coworkers (1-4) and the effect

of free acid and alkali on the electrical conductance of soap solutions has been studied by John and McBain (5) and also by Flockhart and Graham (6).

In the present work the electrical conductance of the systems: Water-0.2 N sodium salts of fatty acids and Butanol-I has

been undertaken with a view to finding out the presence of the micelles at different concentrations of Butanol-I. The effect of free acids on the electrical conductance of these systems has also been studied.

Experimental

All the chemicals have been purified as described in the previous communications (7-8) and the solutions have been prepared by the method used by *Smith* (9). The conductivity of the solutions has been measured at 35°C by the method used by *Bose* (loc. cit.) and the results are given in tables 1 and 2.

Discussion

Water-0.2 N sodium caprylate and Butanol-I system in presence of free caprylic acid:

From the results given in the table 1 it has been observed that as the concentration of Butanol-I increases, the specific conductivity of all the solutions decreases although the degree of aggregation of the ions and the hydration of the micelles also decreases. The lowering in the hydration of the micelles and the decrease in the degree of aggregation has an increasing effect on the conductivity, but on the other hand as another factor dielectric constant decreases the conductivity with the increase in the concentration of Butanol-I and therefore subsequent decrease in the concentration of water has a lowering effect on the conductivity. The net result is due to the difference between the two effects and since the effect of dielectric constant predominates; the conductivity of the solutions goes on decreasing with the increase in the Butanol-I concentration. The differences between the specific conductivity values of two successive concentrations of Butanol-I have also been given in the table.

From the results it has been observed that the difference between the specific conductivity values of 5% and 10% Butanol-I solutions is very small.

As the concentration of Butanol-I increases from 10% to 90% the differences between the successive values of the specific conductivity goes on decreasing but there is not much difference between 10% and 20%, 20% and 30%; 30% and 40%; and 40% and 50% values and the difference is within 5%. The plot of specific conductivity against percentage of Butanol-I is a straight line between 20% and 50% Butanol-I concentration.

It is also observed that the difference between the conductivity values of 40% and 50% concentrations is about 5% less than of that 30% and 40% values, whereas the difference between 50% and 60% values is about 10% less than of that 40% and 50% values. Up to 50% Butanol-I concentration, as the Butanol-I concentration increases by 10% the specific conductivity decreases by less than 5%, but above 50% Butanol-I

Table 1

Water-0.2N sodium caprylate and Butanol-I system
with and without caprylic acid
Temperature 35°C

Concn. of Butanol-I by Volume	75% of the acid neutralised Sp. Conductivity	Difference	100% of the acid neutralised Sp. Conductivity	Difference
5%	0.008943		0.011940	
10%	0.008308	0.000635	0.010960	0.000980
20%	0.007021	0.001287	0.009291	0.001669
30%	0.005793	0.001228	0.007754	0.001537
40%	0.004629	0.001164	0.006227	0.001527
50%	0.003534	0.001095	0.004720	0.001507
60%	0.002530	0.001004	0.003319	0.001401
70%	0.001597	0.000933	0.002070	0.001249
80%	0.000971	0.000626	0.001597	0.000473
90%	0.000377	0.000594	0.000446	0.001151

Table 2

Water-0.2N sodium caprate and Butanol-I system
with and without capric acid
Temperature 35°C

Concn. of Butanol-I by Volume	75% of the acid neutralised Sp. Conductivity	Difference	100% of the acid neutralised Sp. Conductivity	Difference
5%	0.007982		0.011370	
10%	0.008043	-0.000052	0.001780	0.000590
20%	0.006840	0.001194	0.009163	0.001617
30%	0.005679	0.001161	0.007582	0.001581
40%	0.004562	0.001117	0.006058	0.001524
50%	0.003502	0.001060	0.004568	0.001490
60%	0.002499	0.001003	0.003216	0.001352
70%	0.001512	0.000987	0.001970	0.001246
80%	0.000845	0.000667	0.000987	0.000983
90%	0.000339	0.000506	0.000404	0.000583

concentration the difference in conductivity values is about 10% for 10% increase in Butanol-I concentration. This difference in behaviour is due to the change in the nature of the micelles. Below 50% Butanol-I concentration the hydrophilic oleomicelles are formed, but above 50% Butanol-I concentration lipophilic hydromicelles are formed. The conductivity results are in agreement with viscosity results. The increase in the viscosity values of the solutions of 5% to 50% Butanol-I concentrations also lowers the conductivity,

but as it has been pointed out, the viscosity does not have much effect on the conductivity.

It has also been pointed out by *Ralston* and *Hoerr* (10) that both in the ionic and lamellar micelles, addition of alcohol lowers the hydration of the micelles and this lowering will result in the increased mobilities, which will result in the increase in conductivity, but the lowering of dielectric constant by alcohol does not allow the conductivity at higher concentrations of Butanol-I to increase beyond that of lower concentrations.

The comparison of the values of conductivity of 0.15N sodium caprylate system with that of 75% neutralised acid system of 0.2N concentration (i.e. which contains 0.15N sodium caprylate and 0.05N free caprylic acid) shows that the conductivity of the former is higher than the latter. This is due to the fact that below 50% Butanol-I concentration, as free acid is also incorporated in the micelles, the size of the micelles increases as a result of which its mobility decreases and hence the conductivity of 0.15N solutions (in absence of free acid) is higher than that of the system containing free acid. The difference in the viscosity values of the solutions of these two systems is very small and so the lowering in conductivity cannot be due to the viscosity difference alone but must be due to the formation of the mixed micelles. The formation of mixed micelles of alcohol and soap has been supported by several workers (11-14).

Above 50% Butanol-I concentration, the lowering in the conductivity by the presence of free acid is due to the fact that the dielectric-constant of the system containing free acid is lower than that of 0.15N system because in the former, acid is present in the alcohol as free molecules. The former system contains acid, soap, Butanol-I and water, whereas the latter contains soap, Butanol-I and water only. In the latter system the amount of water is more than in the former (which contains free acid) and hence the dielectric constant of the latter should be higher than that of the former. This cannot be explained on the basis of the difference in viscosity values since there is a very small difference in the viscosity values of the system containing free acid and the system which does not contain free acid.

Water-0.2 N sodium caprate and Butanol-I system in presence free capric acid:

It has been observed from the results that the conductivity of the caprate system is lower than that of caprylate system at all concentrations of Butanol-I, free acid or free alkali. This is due to the fact that the micelles formed in case of caprate are bigger than those formed in case of caprylate system, as a result of which the conductivity of the caprate system is lower than that of caprylate system.

Results show that the conductivity of 75% neutralised solutions containing 10% Butanol-I is slightly higher than that of the solutions containing 5% Butanol-I. This is contrary to the behaviour observed in case of caprylate system in which the conductivity

of the solutions containing 10% Butanol-I is slightly less than that of the solutions containing 5% Butanol-I. It is observed that in case of caprate too, the specific conductivity decreases with the increase in Butanol-I concentration. The explanation for this behaviour is the same as given for caprylate system. The difference between the specific conductivity values at two successive concentrations of Butanol-I have also been given in table 2.

From the results, it is observed that the difference between 5% and 10% values is very small in comparison to the difference between 10% and 20%, 20% and 30%, 30% and 40%, ... values and therefore it has been suggested that the formation of mixed micelles takes place at about 10% Butanol-I concentration. It has also been observed that as the concentration of Butanol-I increases from 10% to 90%, the difference between the successive values of conductivity goes on decreasing but there is not much of the difference between 10% and 20%, 20% and 30%, 30% and 40%, 40% and 50% values and this difference is within 5%. Up to 50% Butanol-I concentration the difference in conductivity for 10% increase in Butanol-I concentration is less than 5%, but between 50% and 70% concentration this difference is about 10% and above 70% concentration this difference is very high. The explanation is the same as given for caprylate system.

In the case of caprate too, the conductivity values of 0.15N solutions are higher than that of 75% neutralised solutions of 0.2N system (i. e. the solutions which contain 0.05N free capric acid in addition to 0.15N sodium caprate). In the case of caprate system, the differences between the conductivity values and viscosity values are higher than the differences between the values of the corresponding solutions of the caprylate system.

Summary

The electrical conductance of the systems Water-0.2N sodium salts of fatty acids (sodium caprylate and caprate) and Butanol-I at different concentrations of Butanol-I has been studied. The effect of free acid has also been studied with a view to determine its effect on the behaviour of these systems. It has been concluded that two types of micelles are formed in such systems. Up to 50% Butanol-I concentration hydrophilic oleomicelles exist and above 50% Butanol-I concentration lipophilic hydromicelles are formed. It has also been observed that the conductivity of the solutions decreases with the increase in Butanol-I concentration as well as with the increase in the chain length of the soap. The results are in agreement with viscosity and surface tension results of these systems.

References

- 1) Bose, A. N., *J. Indian Chem. Soc.* **29**, 135 (1952).
- 2) Bose, A. N., *Z. physik. Chem.* **203**, 119 (1954).
- 3) Bose, A. N., *Z. physik. Chem.* **204**, 16-19 (1955).
- 4) Bose, A. N. and 'J. Misra, *Kolloid-Z.* **137**, 37 (1954).
- 5) John, L. M. and J. W. McBain, *J. Am. Oil Chemists Soc.* **25**, 40-41 (1948).
- 6) Flockhart, B. D. and H. Graham, *J. Colloid Sci.* **8**, 108 (1953).
- 7) Bose, A. N. and K. N. Mehrotra, *J. Colloid Sci.* **2**, 250-253 (1956).
- 8) Bose, A. N. and K. N. Mehrotra, *Z. physikal. Chem.* (in Press).
- 9) Smith, J. *Physic. Chem.* **36**, 1401 (1932).

10) *Ralston and Hoerr*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2460 (1946).

11) *Harkins, W. D. and H. Oppenheimer*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 808 (1949).

12) *Corrin, M. L. and W. D. Harkins*, J. Chem. Phys. **14**, 640 (1946).

13) *Harkins, W. D., R. W. Mattoon and R. Mittelman*, J. Chem. Phys. **15**, 763 (1947).

14) *Klevens, H. B.*, J. Am. Oil Chemist's Soc. **26**, 456 (1949). J. Am. Chem. Soc. **72**, 3581-3586; 3780 bis 3785 (1950).

From the Chemical Laboratories, Lucknow University, Lucknow (India)

A Study of Conductivity of the Systems: Water-0.2 N Sodium Salts of Fatty Acids and Butanol-I in Presence of Free Acids and Alkali (Part II)

By A. N. Bose and K. N. Mehrotra

With 4 tables

(Received June 13, 1957)

Introduction

In this part of the communication the effect of Butanol-I on the electrical conductance of aqueous solutions of sodium salts of Lauric acid, Myristic acid, Palmitic acid and Stearic acid has been studied. The effect of free acids on the specific conductance of these systems has also been determined with a view to finding out the nature of the micelles at different concentrations of Butanol-I.

Experimental

All the chemicals have been purified and the solutions have been prepared by the methods described in the previous communications (1-3). The conductivity of the solutions has also been measured by the same method and the results are given in tables 1, 2, 3 and 4.

Table 1

Water-0.2N sodium laurate and Butanol-I system with and without lauric acid:—
Temperature 35°C

Concn. of Butanol-I by Volume	75% of the acid neutralised Sp. conductivity	Difference	100% of the acid neutralised Sp. conductivity	Difference
5%	0.007905		0.010600	—0.000140
10%	0.007962	—0.000057	0.010740	—0.0001635
20%	0.006777	0.001185	0.009105	0.001577
30%	0.005637	0.001140	0.007528	0.001557
40%	0.004499	0.001138	0.005971	0.001555
50%	0.003363	0.001136	0.004416	0.001429
60%	0.002297	0.001066	0.002987	0.001167
70%	0.001442	0.000845	0.001820	0.0009913
80%	0.000793	0.000649	0.0008287	0.0005326
90%			0.0002961	

Table 2

Water-0.2N sodium myristate and Butanol-I system with and without myristic acid:—
Temperature 35°C

Concn. of Butanol-I by Volume	75% of the acid neutralised Sp. conductivity	Difference	100% of the acid neutralised Sp. conductivity	Difference
5%	0.007864		0.010160	—0.000470
10%	0.007901	—0.000037	0.010630	—0.000595
20%	0.006712	0.001189	0.009035	0.001582
30%	0.005551	0.001161	0.007453	0.001576
40%	0.004394	0.001157	0.005877	0.001574
50%	0.003244	0.001150	0.004303	0.001389
60%	0.002192	0.001052	0.002914	0.001252
70%	0.001386	0.000806	0.001662	0.000915
80%	0.000651	0.000735	0.000747	

Table 3

Water-0.2N sodium palmitate and Butanol-I system with and without palmitic acid
Temperature 35°C

Concn. of Butanol-I by Volume	75% of the acid neutralised Sp. Con-ductivity	Difference	100% of the acid neutralised Sp. Con-ductivity	Difference
5%				
10%	0.007434		0.010090	0.001298
20%	0.006581	0.000853	0.008792	0.001519
30%	0.005420	0.001161	0.007273	0.001517
40%	0.004262	0.001158	0.005756	0.001518
50%	0.003122	0.001140	0.004238	0.001442
60%	0.002110	0.001012	0.002796	0.001135
70%	0.001379	0.000731	0.001661	0.000972
80%	0.000625	0.000754	0.000689	

Table 4

Water-0.2N sodium stearate and Butanol-I system
with and without stearic acid
Temperature 35°C

Concn. of Butanol-I by Volume	75% of the acid neutralised Sp. Con- ductivity	Difference	100% of the acid neutralised Sp. Con- ductivity	Difference
10%	0.007333		0.010200	
20%	0.006512	0.000821	0.008742	0.001458
30%	0.005343	0.001169	0.007163	0.001579
40%	0.004191	0.001152	0.005595	0.001568
50%	0.003056	0.001135	0.004045	0.001550
60%	0.001960	0.001096	0.002628	0.001417
70%	0.001185	0.000775	0.001611	0.001017
80%	0.000528	0.000657	0.000649	0.000962

Discussion

Water-0.2 N sodium laurate and Butanol-I in presence of free lauric acid:

From the results given in table 1, it has been observed that the conductivity values of the laurate system are lower than those of the caprylate and caprate systems at all concentrations of Butanol-I. This is due to the fact that the micelles formed in the laurate system are bigger than those formed in caprylic and capric acid systems, due to which the conductivity of the laurate system is less than that of caprylate and caprate systems.

It has also been observed that the conductivity of the solutions containing 10% Butanol-I is slightly higher than those containing 5% Butanol-I. In this behaviour laurate system resembles to caprate system but differs from caprylate system. In the case of laurate too, the conductivity of the solutions decreases as the concentration of Butanol-I increases from 10% to 90%. The explanation for this decrease in conductivity is the same as given for caprylate system. The difference between the specific conductivity values for 10% increase in Butanol-I concentration are also given in the table 1.

From the results it has been observed that the difference between 5% and 10% values is small in comparison to the differences between 10% and 20%; 20% and 30%, ... values as in case of caprate system. Hence in the case of laurate too, the formation of bigger mixed micelles takes place at about 10% Butanol-I concentration.

It is also clear from the results that up to 50% Butanol-I concentration, the conductivity of the solutions decreases by less than 5% for 10% increase in Butanol-I concentration, whereas above 50% Butanol-I concentration this decrease is about 10% and goes on increasing with the increase in Butanol-I concentration. The reason for this difference in behaviour is the same as given for caprylate system.

In the case of the laurate too, the conductivity values of 0.15N sodium laurate solutions are higher than those of the solutions containing 0.05N free lauric acid in presence of same concentration of Butanol-I.

Water-0.2 N sodium myristate and Butanol-I system in presence of free myristic acid:

The conductivity values of the myristate system are lower than those of the laurate system for all concentrations of Butanol-I and free acid. It has also been observed that the conductivity of 75% and 100% neutralised solutions containing 10% Butanol-I are higher than those of the solutions containing 5% Butanol-I. In this behaviour myristate system resembles to the laurate system. The specific conductivity of the solutions goes on decreasing with the increase in Butanol-I concentration in the same way as in other systems. The differences between the conductivity values for 10% increase in Butanol-I concentration are given in table 2 for 75% and 100% neutralised myristic acid systems.

From the results it has been observed that the differences between 5% and 10% conductivity values is small in comparison to the differences between 10% and 20%, 20% and 30%, ... values. This shows that the formation of the mixed micelles in case of myristate also, takes place at 10% Butanol-I concentration. It is clear from the results that the differences between the successive values of conductivity goes on decreasing with the increase in Butanol-I concentration from 10% to 90% but there is not much of the difference between 10% and 20%, 20% and 30%, 30% and 40%; and 40% and 50% values and this difference is within 5%. The difference between 50% and 60% is about 10% less than the difference between 40% and 50% values whereas the difference between 40% and 50% is almost the same as the difference between 30% and 40% values. Up to 50% Butanol-I concentration the conductivity of the solutions decreases by less than 5% for 10% increase in Butanol-I concentration whereas above 50% Butanol-I concentration this decrease in conductivity is more than 10%. This difference in behaviour points out that the nature of the micelles formed below 50% is different from those formed above 50% concentration. The results are in agreement with viscosity and surface tension results.

In the case of myristate system too, the values of specific conductivity of 0.15N sodium myristate system are higher than the values of the solutions containing 0.05N free myristic acid. The explanation for this is the same as given for the caprylate system.

Water-0.2 N sodium palmitate and Butanol-I system in presence of free palmitic acid:

From the results given in table 3, it is observed that in case of palmitate system too, the specific conductivity of the solutions goes on decreasing with the increase in Butanol-I concentration. The explanation for this decrease in conductivity is the same as given for caprylate system. The difference between the conductivity values for 75% and 100% neutralised palmitic acid systems are also given in table 3.

Results show that the difference between 10% and 20% conductivity values is less than the differences between 20% and 30%, 30% and 40%, and 40% and

50% values and the differences between 20% and 30%, 30% and 40%, and 40% and 50% values are almost the same. This shows that in case of palmitate system, the structure of the micelles in 10% and 20% Butanol-I concentration solutions is different from that in 30%, 40% and 50% Butanol-I concentrations. In case of palmitate the formation of mixed micelles takes place at 20% concentration, whereas in case of lower soaps the formation of mixed micelles takes place at 10% Butanol-I concentration. This is in agreement with the results obtained by Bose (4), who pointed out that the concentration at which the change in the micelle structure takes place depends on the chain length of the soap. The higher is the chain length of the soap, more alcohol is needed to saturate the layer in between the sodium ends of the soap and hence for longer chain lengths of soap the change in the micelle structure takes place at higher concentrations of alcohol.

It has been observed that the differences between 20% and 30%, 30% and 40%; and 40% and 50% values are almost the same, whereas the difference between 50% and 60% values is about 10% less than the difference between 30% and 40% and 40% and 50% values. This shows that up to 50% Butanol-I concentration, the decrease in conductivity for 10% increase in Butanol-I concentration is very small, whereas above 50% concentration this difference is more than 10%. This is in agreement with the results obtained for lower soaps.

In the case of palmitate too, the values of the specific conductivity of 0.15N sodium palmitate solutions are higher than that of containing 0.05N free palmitic acid. The explanation for this is the same as given for caprylate system.

Water-0.2 N sodium stearate and Butanol-I system in presence of free stearic acid:

The specific conductivity values of stearate system are lower than the corresponding values of lower soap systems. This is due to the fact that in case of lower soaps, the size of the micelles is smaller than that in stearate system solutions, as of which the conductivity of stearate solutions is lower than that of lower soaps.

Results show that the conductivity of the solutions goes on decreasing as the concentration of Butanol-I increases from 10% to 90%. This decrease in conductivity can be explained on the same basis as in case of lower soaps. The differences in conductivity values for 10% increase in Butanol-I concentration are given in table 4.

From the results it has been observed that the difference between 10% and 20% values is small in comparison to the differences between 20% and 30%; 30% and 40%, and 40% and 50% values which are almost the same. The results are in agreement with those obtained for palmitate system. In the case of stearate too, the formation of mixed micelles takes place at 20% Butanol-I concentration which is higher than the concentration of Butanol-I for myristate and lower soap systems. The explanation is the same as given for palmitate system.

It has also been observed that up to 50% Butanol-I concentration the decrease in conductivity for 10% increase in Butanol-I concentration is almost the same, whereas above 50% concentration this decrease in conductivity goes on increasing. In the case of stearate system too, the conductivity of 0.15N sodium stearate system solutions containing 10% Butanol-I concentration is higher than the conductivity of the solutions of 0.15N sodium stearate containing 0.05 N free stearic acid. The explanation is the same as given for lower soap systems. In the case of stearate system it is not possible to prepare 0.15N sodium stearate solution containing 70% Butanol-I concentration and hence it is not possible to compare the results, as is possible in the case of lower soaps.

All the results are in agreement with those obtained in the previous communications.

Summary

From the study of the electrical conductance of the systems: Water-0.2N sodium salts of fatty acids and Butanol-I containing different amounts of free acids, it has been concluded that two types of micelles exist in such systems. Above 50% Butanol-I concentration lipophilic hydromicelles exist, whereas below 50% Butanol-I concentration hydrophilic oleomicelles are formed. It has also been observed that the concentration at which the change in the micelle structure takes place depends on the chain length of the soap. The conductance of the solutions of all the systems goes on decreasing with the increase in Butanol-I concentration as well as with the increase in the chain length of the soap. The results are in agreement with viscosity and surface tension results obtained in the previous communications.

Zusammenfassung

Aus Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit eines Systems: Wasser/0,2 n Natriumsalze der Fettsäuren und Butanol-I, das verschiedene Beträge an freien Säuren enthält, wurde auf die Anwesenheit von zwei verschiedenen Mizelltypen in solchen Systemen geschlossen. Bei Konzentrationen von mehr als 50% Butanol-I existieren lipophile Hydromizellen, während unterhalb 50% Butanol-I hydrophile Ölmizellen gebildet werden. Es wurde beobachtet, daß die Konzentration bei der der Strukturwechsel der Mizellen stattfindet, von der Kettenlänge der Seife abhängt. Die Leitfähigkeit der Lösungen aller Systeme beginnt abzunehmen mit der Zunahme der Konzentration von Butanol-I, wie auch mit dem Wachsen der Kettenlänge der Seife. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den früher erhaltenen bei Untersuchungen von Viskosität und Oberflächenspannung.

References

- 1) Bose, A. N. and K. N. Mehrotra, J. Colloid Sc. **2**, 250-253 (1956).
- 2) Bose, A. N. and K. N. Mehrotra, Z. physik. Chem. (in Press).
- 3) Smith, J. Physic. Chem. **36**, 1401 (1932).
- 4) Bose, A. N., Z. physik. Chem. **204**, 16-19 (1955).

From the Department of Chemistry, University College of Science and Technology, Calcutta (India)

Stability and Elektrokinetic Potential of Thorium Oxide Sol (Part II)

By D. K. Chattoraj

With 3 tables

(Received May 15, 1957)

It has been shown by *Desai* and co-workers (1) that thorium oxide sol thoroughly purified by dialysis possesses many properties different from those of a less purified sol. They have observed that with progress of dialysis the autocatalytic nature of the coagulation velocity curves begins to disappear. *Desai* and *Desai* (2) have also observed that the viscosity of a concentrated sol with or without added electrolyte usually increases as the time of dialysis is increased. The cataphoretic speed measured by them increases with time of dialysis and reaches a maximum after which it decreases gradually. However, the effect of surface conductivity has not been considered in their experiments and so the results are of doubtful validity.

The elektrokinetic behaviour of thorium oxide sol (sol-I) purified thoroughly by prolonged dialysis has been already discussed in part-I of this series (3). In this paper similar study has been made on a thorium oxide sol (sol-II) which was dialysed for three weeks only instead of three months as in the case of sol-I. The true ζ -potential has been evaluated from endosmotic and electrophoretic data for slow and rapid rates of coagulation on the basis of equations (1) and (2) given in part-I. Viz. $\frac{1}{\zeta_a} = \frac{1}{\zeta} + m \frac{1}{S}$.

Experimental

The sol was prepared exactly in the same way as before (3). The resulting sol was, however, dialysed for three weeks instead of three months. The p_H , thorium oxide concentration and specific conductivity of this sol-II were 3.10, 19.3/litre and 5.538×10^{-4} mhos respectively.

The experimental procedure adopted for the determination of the equicoagulating concentrations of electrolytes, the values of ζ_a by endosmosis and electrophoresis are also the same as before.

Discussion

It will be noticed from the data presented in tables 1 and 2 that the values of ζ_a measured at equicoagulating concentrations of different electrolytes lie between 20.4 to 24.4 m.v. for rapid coagulation and 23.9 to 27.3 m. v. for slow coagulation. These results, which are similar to those obtained by *Powis*

in emulsion (4) and CuO sol (5) indicate that the effect of surface conductivity is negligible after the addition of electrolytes. From a comparison of these results with those obtained for sol-I, it may be concluded that the effect of surface conductivity in endosmosis is more pronounced in sol-I than that in sol-II.

The values of true ζ -potential of sol-II graphically obtained with the help of equation (1) are 25 and 28.6 m.v. for rapid and slow coagulations respectively. This slight change in the values of ζ -potential (28.6–25.0 m.v.) due to the change in the time of coagulation from 10 minutes to 18 hours, again, confirms our previous conclusion on sol-I, that there exists a critical zone of ζ -potential for coagulation.

This critical zone for sol-II is, however, found to be shifted slightly from that of sol-I (33–30 m.v.). An explanation of the observed shift in true ζ -potential for sol-I and sol-II may be attributed to the following factors. Firstly the coagulating concentrations of electrolytes in sol-I are always less than those in sol-II. Since the thickness of the double layer varies inversely as the square root of the concentration of electrolyte it follows that at the respective equicoagulating concentration of each electrolyte, the extension of double layer in sol-I is greater than that in sol-II. Secondly although sols I and II both contain particles of ThO_2 , they are not strictly identical. The concentrations of potential-determining ions in the two systems, as indicated by p_H , are different. The viscosity of purified sol-I according to *Desai* (2) should be greater than that of sol-II which indicates the increase in hydration and gelation properties in sol-I. Thirdly thorium oxide content of the sols are not also the same. Their particle size may also differ appreciably. These differences may be responsible for the observed change in the coagulation potential of sol-I and sol-II.

From the scrutiny of the data on electro-

Table 1
Endosmotic data (Rapid coagulation). Temp. —35°C.
 $\zeta = 25$ m.v. $m = \frac{3V_1\chi}{V_2R\zeta} = 8.4 \times 10^{-6}$

Electrolytes	Equicoagulating concentration in (N)	Specific conductivity of supernatant sol ⁿ in mhos $S \times 10^3$	ζ_a in m.v.	
			Obs.	Calculated from eq ⁿ (1)
K-benzoate	6.822×10^{-3}	1.412	22.9	21.8
K ₂ SO ₄	7.752×10^{-3}	1.276	21.5	21.5
K ₃ Fe(CN) ₆	5.698×10^{-3}	1.059	20.4	20.9
KCl & K ₂ SO ₄	5.052×10^{-3} & 6.675×10^{-3}	8.780	24.4	24.4
KCl & K ₂ SO ₄	5.052×10^{-3} & 7.537×10^{-3}	2.033	22.8	22.6

Table 2
Endosmotic data (Slow coagulation). Temp. —35°C.
 $\zeta = 28.6$ m.v. $m = \frac{3V_1\chi}{V_2R\zeta} = 7.7 \times 10^{-6}$

Electrolytes	Equicoagulating concentration in (N)	Specific conductivity of supernatant sol ⁿ in mhos $S \times 10^3$	ζ_a in m.v.	
			Obs.	Calculated from equation (1)
KCl & K ₂ SO ₄	5.052×10^{-3} & 5.602×10^{-3}	8.450	27.7	27.9
KCl & K ₂ SO ₄	5.052×10^{-3} & 7.322×10^{-3}	2.045	27.0	25.8
KCl & K ₃ Fe(CN) ₆	1.010×10^{-3} & 5.291×10^{-3}	1.323	23.9	24.5

Table 3
Data on electrophoresis for ThO₂ sol-KK. Temp. —24°C
 $\zeta = 30.7$ m.v. $m' = \frac{\chi}{R\zeta} = 1.6 \times 10^{-6}$

Electrolytes	Concentration of electrolytes in (N)	Sp. cond. in mhos of supernatant sol ⁿ $S \times 10^3$	Sp. cond. S' of colloid-electrolyte mixture $S \times 10^3$	ζ_a in m.v.	
				Obs.	Calculated from equation (2)
KCl & K ₂ SO ₄	5.052×10^{-2} & 5.271×10^{-2}	6.745	6.745	30.5	30.5
KCl & K ₂ SO ₅	5.052×10^{-2} & 7.029×10^{-2}	1.565	1.565	29.8	29.8
KCl & K ₃ Fe(CN) ₆	1.01×10^{-2} & 5.027×10^{-2}	0.9519	0.9709	29.6	29.2

phoresis, presented in table 3 in the light of equation (2) it appears that the true ζ -potential of sol-II near the equicoagulating concentrations of electrolytes is 30.7 m.v. The agreement of this value with that obtained in endosmosis (28.6 m.v.) may be

regarded as good specially if the slight difference in concentrations of electrolytes used in the two methods are taken note of.

My best thanks are due to Prof. B. N. Ghosh for many helpful suggestions and considerable assistance.

Summary

The electrokinetic potential of an impure thorium oxide sol (sol-II) dialysed for three weeks only, has been measured both by endosmosis and by electrophoresis and the data obtained have been compared with those obtained in the case of the well-dialysed sol (sol-I). For slow rates of coagulation, the true ζ -potential of sol-II obtained by electro-osmosis and electrophoresis are found to be nearly identical. The difference between the true ζ -potentials for slow and rapid rates of coagulation is small, thus indicating the existence of critical zone of ζ -potential for coagulation. The values of true ζ -potentials for sol-II are, however, found to be slightly less than the corresponding values obtained for purified sol-I. This difference has been explained to be due to the considerable change in the coagulating concentrations of electrolytes and also to the change in composition and properties of thorium oxide sol by the change in the time of dialysis.

Zusammenfassung

Das elektrokinetische Potential eines unreinen Thoriumoxyd-Sols (Sol II) wurde nur drei Wochen dialysiert, auf beide Arten, mit Endosmose und Elektrophorese untersucht und die erhaltenen Daten wurden

mit dem Fall des gut dialysierten Sols (Sol I) verglichen. Bei langsamen Koagulationsgeschwindigkeiten ist das wahre Zeta-Potential von Sol II mit Elektrosmose und Elektrophorese gemessen nahezu identisch. Die Differenz zwischen wahren Zeta-Potentialen für langsame und rasche Koagulation ist gering. Die Werte des wahren Zeta-Potentials für Sol II liegen jedoch etwas niedriger als die entsprechenden Werte für das gereinigte Sol I. Dieser Unterschied wird den beträchtlichen Abweichungen in der Konzentration der Elektrolyte und auch den Änderungen in der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Thoriumoxyd-Sols bei veränderter Dialysezeit zugeschrieben.

References

- 1) Desai, B. N., Trans. Far. Soc. **24**, 181 (1928).
A. M. Patel and B. N. Desai, Trans. Far. Soc. **26**, 128 (1930).
- 2) Desai, B. N. and A. K. Desai, Trans. Far. Soc. **30**, 265 (1943).
- 3) Ghosh, B. N. and D. K. Chattoraj (Communicated to this Journal).
- 4) Powis, F., Z. physik. Chem. **89**, 186 (1915).
- 5) Powis, F., *Freundlich's Colloid and Capillary Chemistry*, p. 418 (1926).

From the Composite Wood Branch, Forest Research Institute, Dehra Dun (India)

Rheology of Adhesives

Part IV: Rigidity of adhesive gels

By D. Narayanamurti and R. C. Gupta

With 5 figures and 1 table

(Received June 15, 1957)

The rheology of casein glues (Narayanamurti and Handa, 1954, Narayanamurti and Sodhi, 1954) and adhesive films (Narayanamurti and Gupta 1954) have formed the subject of previous investigations. The rigidity of gelatin gels is being dealt with in another publication. This note deals with the rigidity of various types of adhesive gels.

Narayanamurti and Das (1949) followed the setting of animal glue, Urea-formaldehyde and Resorcinol-formaldehyde resin adhesives by the strain gauge method. The curves showing the change in resistance with time were more or less similar. Recently Saunders and Ward (1954) have described a simple apparatus for studying the rigidity of gelatin gels. In the present work this apparatus has been used for following the development of rigidity in adhesives during setting.

Apparatus and method employed

For these studies a Saunders and Ward (1954) apparatus was used. All tests were done in an air thermostat where the temperature was maintained

to $\pm 0.1^\circ\text{C}$. For measuring the displacement "h" a cathetometer reading to 0.002 mm was employed.

Gelatin, casein glue, three types of urea-formaldehyde glue, resorcinol-formaldehyde glue, tannin-formaldehyde (Narayanamurti and Das, 1957) and cashew nut shell liquid adhesives (Narayanamurti and Jain, 1947) were used in the study.

The rate of development of rigidity with time for gelatin and casein have already been reported [*vide* Narayanamurti, Kolloid-Z. **145**, 83 (1956) figs. 5a and 5c]. Figs. 1 and 4 show the results for urea-formaldehyde, resorcinol-formaldehyde, tannin-formaldehyde and cashew nut shell liquid-formaldehyde formulation. The curves for T.F. and CNSL-F and casein glues are similar in shape. In viscosity studies (*vide* Narayanamurti and Handa 1954) the curves for casein could be divided into 5 parts and a mechanism of gel formation was postulated. The present curves also suggest 3 parts, an early steep rise, a rather flat portion and final rise. The two curves differ slightly in that there is a failing part. The influence of temperature also varies with the type of glue; with gelatin the higher the temperature

the lower is the rigidity. The shape of the temperature/rigidity curve for the U.F. glues (Fig. 3) is different. The final rigidity varied

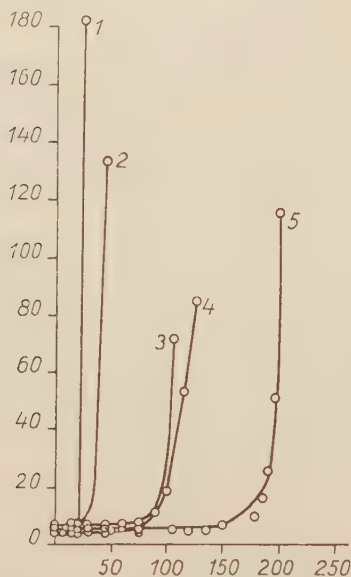


Fig. 1. Development of Rigidity with time for U-F and R.F. glues at 35°C.

Abscissa: Time in minutes
Ordinate: Rigidity, 10^3 dynes/cm²

- *1. Aerolite + CHYD Hardner
2. Cascamite
3. Aerolite + CHWD Hardner
4. Aeridux 5. Lauxite

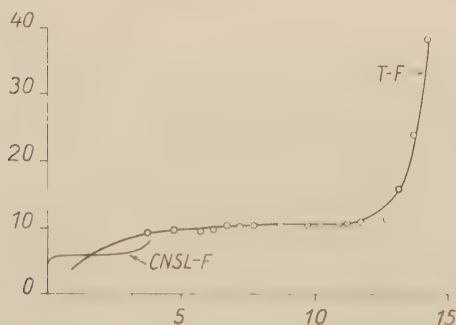


Fig. 2. Development of Rigidity with time for T-F and CNSL-F.)*

Abscissa: Time in hours
Ordinate: Rigidity, 10^3 dynes/cm²

from 7 to 8×10^4 dynes/cm². With U.F. the time of setting is almost halved for every five degree rise of temperature.

Fig. 4 shows the progress of setting as determined by lap joint tests as well as by rigidity measurements.

- *) 1-3 urea-formaldehyde glues
4 + 5 resorcinol-formaldehyde glues

*) T-F = Tannin-formaldehyde
CNSLF = Cashew nut shell liquid-formaldehyde

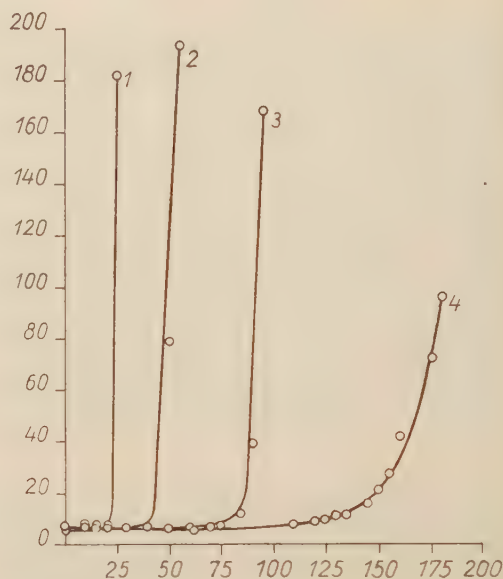


Fig. 3. Development of Rigidity with time for Aerolite (FFD) at different temperatures.

Abscissa: Time in minutes

1. 35°C
2. 25°C
3. 20°C
4. 15°C

Ordinate: Rigidity, 10^3 dynes/cm²

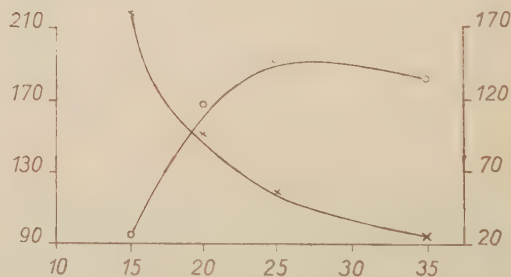


Fig. 4. Variation of Rigidity and Setting time with temperature for Aerolite FFD + CHYD Hardner.

Abscissa: Temperature in °C
Ordinate: ○ Rigidity, 10^3 dynes/cm²
x Setting time in minutes

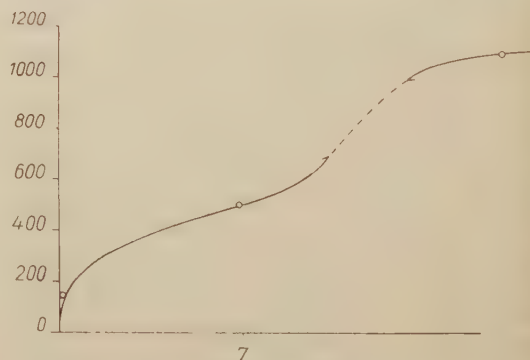


Fig. 5. Development of compressive strength with time for Aerolite gel.

Abscissa: Time in weeks

Ordinate: Compressive strength kg/cm²

The cylinders of the adhesive obtained in the *Saunders and Ward* apparatus were tested for their compressive strength in a *Hounsfield* tensometer with the following results (*vide* Fig. 5 also):

Table 1

Adhesive	Compressive strength kg/cm ²	Remarks
U.F. I	725 to 920	Tests done after conditioning for some weeks.
U.F. II	755	
U.F. III	1080	
-do-	142	Tests done 4 hours after mixing.
-do-	500	Tests done 7 days after mixing.
R.F.	631	-do-
T.F.	320	-do-

The influence of various additions, etc. are being followed up.

Summary

The development of rigidity in adhesive solutions, viz. gelatin, casein, urea-formaldehyde, resorcinol-formaldehyde and tannin formaldehyde, was followed with the help of the *Saunders and Ward* apparatus. The shape of the curves shows that the development of rigidity differs with the type of adhesive. The in-

fluence of temperatures was also studied with urea-formaldehyde, the „gelation time“ is almost halved for every 5°C rise of temperature. Finally the compressive strength of the set gels is also reported.

Zusammenfassung

Es wurde mit Hilfe der *Saunders und Ward*-Apparatur das Erstarren von Klebstofflösungen, z. B. Gelatine, Kasein, Harnstoff-Formaldehyd, Resorcinol-Formaldehyd, Tannin-Formaldehyd verfolgt. Die Form der Kurven zeigt, daß der Erstarrungsvorgang vom Typ des Klebstoffs abhängt.

Der Einfluß der Temperatur beim Harnstoff-Formaldehyd zeigt, daß die Gelatinierungszeit für jede 5°C Temperaturerhöhung etwa auf die Hälfte sinkt. Die Druckfestigkeit der verfestigten Gele wurde ebenfalls untersucht.

References

- Narayanamurti, D., *Kolloid-Z.* **145** (2), 83 (1956).
 Narayanamurti, D. and N. R. Das, I. F. L. No. 114, (1948); *ibid.* (Shortly to be published).
 Narayanamurti, D. and N. C. Jain, I. F. L. 1947, No. 111.
 Narayanamurti, D. and R. C. Gupta, *Comp. Wood*, **1**, 133 (1954).
 Narayanamurti, D. and J. S. Sodhi, *Kolloid-Z.* **138**, 68 (1954).
 Narayanamurti, D. and B. K. Handa, *Kolloid-Z.* **135**, 140 (1954).
 Saunders, I. R. and A. G. Ward, *Proc. Ind. Ind. Congr. Rheol.* **284** (1954).

From the Composite Wood Branch, Forest Research Institute, Dehra Dun (India)

Rheology of Adhesives

Part V. The rigidity modulus of gelatin gels

By D. Narayanamurti and R. C. Gupta

With 7 figures and 1 table

(Received June 15, 1957)

Rheological phenomena play an important role in the testing and use of adhesives. In previous parts of this series, work done on casein glues and rigidity of adhesive gels have been described. This paper deals with studies on the rigidity of gelatin gels. Gelatin is a constituent of animal glue, the oldest glue to be used by man.

Apparatus and method employed

For these studies a *Saunders and Ward* (1954) apparatus was used.

Gold label gelatin was used for the experiments. It had the following composition: ash 2.02%; nitrogen 14.35% and fat 0.72%. All tests were done in an air thermostat where the temperature was maintained to $\pm 0.1^\circ\text{C}$. For measuring the displacement 'h' a cathetometer reading to 0.002 mm was employed.

Results and Discussion

Rate of development of rigidity

The rate of development of rigidity and the rigidity value obtained will depend on the quality of the gelatin, its state of degradation, the temperature and concentration. The lowest concentration tried was 5.5% and the temperature used varied from 0°C to 35°C. Fig. 1 shows the influence of concentration at 0°C and ash content. The lower the temperature and the higher the concentration the higher is the rigidity. While at 0°C at all concentrations the maximum value is attained within 5 hours, with higher temperature this is not attained even at 24 hours also for the higher concentrations.

The rigidity as a function of concentration is illustrated in fig. 2 and 3. It can be seen that the curves can be represented by 2 straight lines of different slopes which indicates that

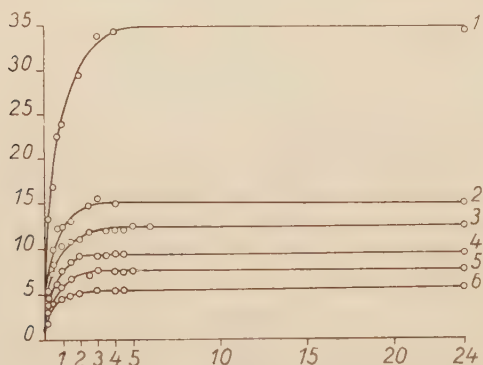


Fig. 1. Variation of rigidity with time for different concentrations of gelatin at 0°C, also the effect of ash content.

Abscissa: Time in hours

Ordinate: Rigidity, 10^4 dynes/cm²

1. 15% Gelatin

2. 10% "

3. 8% " + 4.25% ash

4. 8% " + 1.75% "

5. 6.8% "

6. 5.5% "

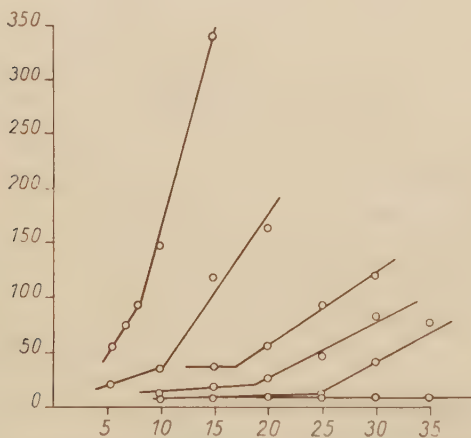


Fig. 2. Variation of rigidity with gelatin concentration at different temperatures.

Abscissa: Concentration of gelatin, parameter ↓ 0°C
(oder par.) 15°C

Ordinate: Rigidity, 10^3 dynes/cm²

20°C

25°C

30°C

35°C

a particular minimum concentration depending on the temperature is necessary for development of rigidity and that at 35°C practically no rigidity is developed up to a concentration of 35%.

Fig. 4 shows the fall of rigidity with temperature. As can be seen all the curves

seem to converge at about 35°C. The variation of G/C^2 with temperature for different concentrations is shown by fig. 5. The influence of temperature is made use

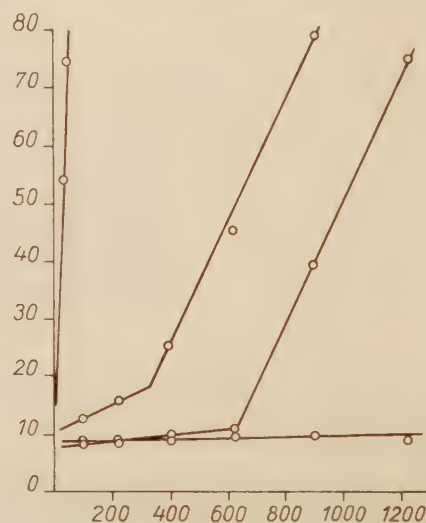


Fig. 3. Variation of rigidity with square of gelatin concentration at different temperatures.

Abscissa: Square of gelatin concentration, parameter ↓ 0°C
(oder par.) 25°C

Ordinate: Rigidity, 10^3 dynes/cm²

30°C

35°C

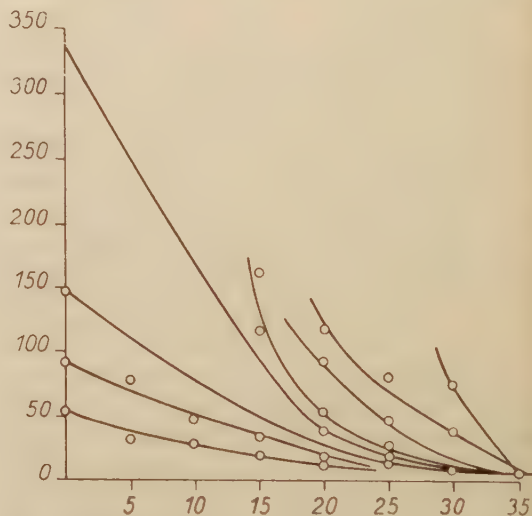


Fig. 4. Variation of rigidity with temperature for different concentrations of gelatin.

Abscissa: Temperature in degree C, parameter ↓ 35%
(oder par.) 30%

Ordinate: Rigidity, 10^3 dynes/cm²

25%

20%

15%

10%

8%

5.5%

of in explaining the mechanism of gel formation. According to Drew (1955) the

process of gelation can be ascribed to a limited number of cross links between the long chain molecules which gives a three dimensional elastic structure. As these bonds weaken with rise of temperature, it is held that these cross links cannot be chemical in

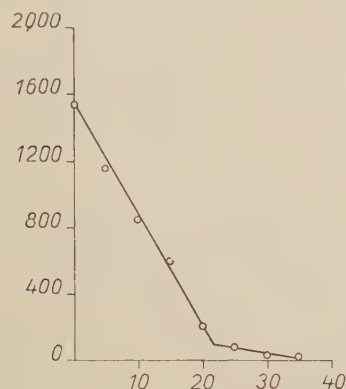


Fig. 5. Variation of $\frac{G}{C^2}$ with temperature for gelatin.
Abscissa: Temperature in °C
Ordinate: $\frac{G}{C^2}$

nature. They may be salt linkages between polar ends of side chains of adjacent molecules. The rigidity of such a lattice should be proportional to the number of junction points which in turn should vary as the square of a number of chains. That this is so, is shown by fig. 3 and 5. For higher concentration the slope is different.

Influence of ash content, etc.

The influence of sodium chloride, barium chloride, aluminium chloride and gelatin ash on the rigidity of gelatin gels was also studied. The salts in small quantities were found to increase the rigidity of the gel. The influence of aluminium chloride is particularly striking. It is held that a completely ash free gelatin may not gel. *Saunders and Ward* (1954) have pointed out that this may vary with concentration of gelatin, etc. More careful experiments are in progress. The improvement attained with sodium sulphite and sodium carbonate can be seen from table 1.

Hatschek (1933) noticed that glycerine and cane sugar raise the elastic moduli of gelatin gels. *McBain* (1932) records a decrease in wood glue joint strength on addition of dextrose. The results obtained with maltose and sucrose are shown in table 1. Maltose at the concentration tested appears to have a

Table 1

Chemical	Rigidity, 10^8 dy/cm ²		
	$\frac{1}{4}$ hr.	1 hr.	24 hrs.
Control 20% Gelatin at 25°C	7.24	13.72	25.25
-do- electro dialysed	7.82	8.76	9.13
-do- -do- + 10% NaCl	8.15	10.34	11.38
Control 20% Gelatin at 30°C	6.79	7.80	9.75
-do- + 10% NaCl	7.63	14.04	23.60
-do- + 10% BaCl ₂	7.72	8.50	8.55
-do- + 2% AlCl ₃	7.74	8.82	10.90
-do- + 4% AlCl ₃	9.13	17.50	24.20
Control 8% Gelatin at 15°C	4.87	8.78	17.48
-do- + 0.5 c.c. CS ₂	9.67	15.23	19.30
-do- + 1 c.c. -,-,-	9.67	16.90	21.70
-do- + 0.5 c.c. dioxane	10.61	20.10	27.50
-do- + 1 c.c. -,-,-	12.30	15.20	24.60
-do- + 1.5 c.c. -,-,-	8.56	—	15.90
-do- + 2 c.c. -,-,-	7.41	15.70	19.60
-do- + 5% Na ₂ SO ₃	8.4	13.54	16.46
-do- + 10% -,-,-	12.16	20.5	20.2
-do- + 20% -,-,-	14.21	24.83	24.66
-do- + 30% -,-,-	11.20	20.30	25.30
-do- + 10% Na ₂ CO ₃	—	17.80	24.0
Control 30% Gelatin at 25°C	7.52	26.4	79.3
-do- + 20% urea.	3.24	4.35	5.35
-do- + 20% sucroses	8.97	18.72	—
-do- + 20% maltose	53.0	61.00	—
-do- + 20% glycerine	7.06	23.10	95.5
-do- + 10% urea	4.05	6.94	8.14
Control 30% Gelatin + 30% urea. at 25°C	3.80	3.98	4.10
-do- + 40% urea.	3.47	—	3.84
-do- + 50% urea.	3.44	3.88	3.70
Control 10% Gelatin at 15°C	21.6	31.3	35.8
-do- + 10% NH ₄ CNS	14.9	20.4	32.1
-do- + 15% -,-,-	11.9	14.4	14.3
-do- + 20% -,-,-	11.6	13.0	13.6
-do- + 10 c.c. ethyl alcohol	22.3	30.1	31.5
Control 10% Gelatin at 20°C	13.30	15.40	23.4
-do- + cold water extract of ebony	9.30	12.10	22.50
-do- + hot water extract of ebony	11.79	12.25	18.89
Control 20% Gelatin at 20°C	15.64	46.2	68.7
-do- + 1.82% hot water ebony extract	20.6	50.7	60.2
-do- + 5.46% -do-	9.65	29.0	46.6
-do- + 9.1% -do-	14.3	31.7	44.9
-do- + 18.2% -do-	10.0	26.2	38.00

Gelation
after
4 hrs.
time
reading

favourable effect. The tests with maltose and sucrose could not be carried out for periods over 5 hours as gas bubbles were found to form in the gel. It is probable that microbial decomposition had started. It is

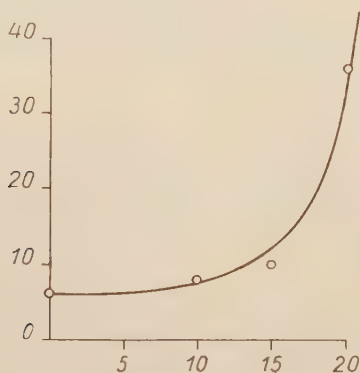


Fig. 6. Variation of gelation time of 10% gelatin with different percentages of NH_4CNS added at 15°C .
Abscissa: % NH_4CNS added
Ordinate: Gelation time in minutes

proposed to extend these experiments under aseptic conditions and a variety of concentrations, etc. Carbon disulphide was found to have a favourable effect.

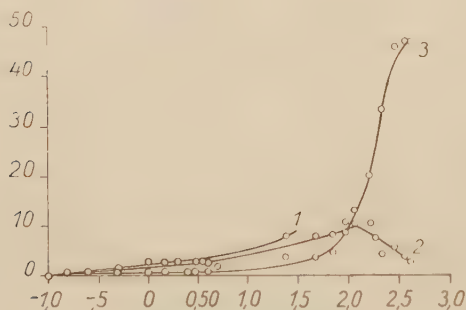


Fig. 7. Influence of glycerine, oxalic acid + paraformaldehyde, on development of rigidity of gelatin.
Abscissa: Log (Time)
Ordinate: Rigidity, 10^4 dynes/cm².
1. Control 30% Gelatin at 25°C
2. Control 30% Gelatin at 25°C + 20% Glycerine
3. Control 30% Gelatin at 25°C + Oxalic acid + Paraformaldehyde

Various hydrogen bond affecting agents, depressants, etc. were also investigated. The depressant effect of alcohol, and ammonium thiocyanate can be seen from figs. 6, 7. The variation of gelation time as determined with a Techné gelation time with concentration of ammonium thiocyanate varied in a parabolic manner.

The effect of anions, like thiocyanate may be ascribed to anion binding (*vide Edsall*,

1953). As pointed out by *Schulman* (1953) this binding may increase the negative net charge and the augmented repulsion can be expected to diminish gel formation. But recent work of *Bello et al.* is against this assumption. They consider that the peptide hydrogen bonds causing intra molecular cross linking are broken.

The powerful influence of urea (table 1) may be expected as due to its strong capacity for hydrogen bond formation possibly between urea and the protein and thus weaken the protein-protein bond (*vide Edsall* 1953, and *Schulman* 1953).

The influence of the role of wood extractives on adhesion has been indicated in the earlier papers (*vide Narayanamurti*, 1956, *Narayanamurti and Handa* 1953, *Narayanamurti and Sodhi* 1954). In *Handa's* experiments the heartwood of ebony, (*Diospyros edenum*) was found to have poor gluing properties. The depressant influence of the cold water and hot water extracts of ebony heartwood on the rigidity of gelatin is illustrated by table 1.

For high water resistance the Forest Products Laboratory developed an oxalic acid-paraformaldehyde formula. It takes over 12 days to develop full strength.

Summary

The influence of various factors, like concentration, temperature, additives, etc. on the rigidity of gelatin gels was studied.

The lower the temperature and the higher the concentration of gelatin the higher is the rigidity. A minimum concentration is necessary for gel formation and at 35° practically no rigidity is developed up to a concentration of 35%. Curves for different concentrations demonstrating the effect of temperature seem to converge at 35°C . Salts like sodium chloride, etc. at small concentrations increased the rigidity.

The influence of hydrogen bond favouring agents, depressants, wood extractives, etc. on the rigidity of gelatin gels was investigated and the interesting results reported.

Zusammenfassung

Der Einfluß verschiedener Faktoren wie Konzentration, Temperatur, Zusätze auf die Steifigkeit von Gelatinegelegen war Gegenstand von Untersuchungen.

Je tiefer die Temperatur und je höher die Gelatinekonzentration, um so größer ist die Steifigkeit. Für Gelbildung ist eine Minimalkonzentration notwendig, und bei 35°C ist praktisch unterhalb 35% Gelatinegehalt keine Steifigkeit mehr zu erzielen. Kurven für verschiedene Konzentrationen, die diesen Temperatureffekt demonstrieren, scheinen bei 35°C zusammenzulaufen. Salze wie Natriumchlorid usw. bei kleinen Konzentrationen erhöhen die Steifigkeit.

Der Einfluß von Substanzen, die Wasserstoffbindungen begünstigen, „depressants“, Holzextraktionsmittel usw., auf die Steifheit von Gelatinegelegen zeigt sich ebenfalls in interessanten Feststellungen.

References

- Bello, J., Helene C. A. Riese, and Jerome R. Vinograd, J. Phys. Chem. **60**, 1299 (1956).
 Edsall, John J., Farad. Soc. Genl. Discussion on The Physical Chemistry of Proteins" 9 (1953).
 Hatschek, E., Trans. Farad Soc. **29**, 1108 (1933).
 McBain, T., Third Rept. Adhesives Res. Com. 1932.
 Narayanamurti, D., Kolloid-Z. **145**, 38 (1956).
 Narayanamurti, D., Holz als Roh- und Werkstoff **1**, 957).
 Narayanamurti, D., and B. K. Handa, Kolloid-Z. **135**, 140 (1954) and M. Sc. Thesis.
 Narayanamurti, D., and R. C. Gupta, Comp. Wood. **1**, 133 (1954).
 Narayanamurti, D., and J. S. Sodhi, Kolloid-Z. **138**, 68 (1954).
 Ward, A. G., Research.
 Saunders and Ward, Proc. Int. Cong. Rheol. 289 (Amsterdam 1954).
 Schulman, S., Farad Soc. General Discussion on the Physical Chemistry of Proteins 109 (1953).
 Drew, R. B., Symp., Soc. Chem. Ind. **1954**, p. 193.

From the Mellon Institute, Pittsburgh, Pa. (U.S.A.)

Association in Fluoroacids. Spectral Characteristics of Added Dyes*)

By H. B. Klevens

With 3 figures and 1 Table

(Received March 3, 1958)

Various measurements such as surface tension (1, 2), conductivity (3), p_H (4), and surface potential determinations (5) have indicated that the various perfluoroacids are strong acids and that these acids associate at definite concentrations. These findings are further supported here by the effect of these acids on the spectral properties of dyes such as pinacyanol chloride. Based on a suggestion by Sheppard and Geddes (6), it has been shown that the formation of micelles in soap solutions, as well as in solutions of other paraffin chain salts, can be determined by spectral changes in dye solutions (7, 8). This procedure has been used to determine the critical micelle concentration (CMC) in solutions of perfluoroacids and some other fluorinated surface active agents.

Experimental

The perfluoroacids used in these measurements have been obtained from the Research Laboratories of the Minnesota Mining and Manufacturing Co., the chloro-fluoroacids (Kel-F acids) from the M. W. Kellogg Co., and the ω -hydroperfluoroacids from the E. I. du Pont Co. The liquid samples have been used as obtained and the solid acids have been recrystallized twice from ethanol and dried in vacuo immediately before the preparation of the solutions. Solutions of pinacyanol chloride were used immediately after preparation. Spectral measurements were made with a Beckman spectrophotometer in the 3000–6000 Å region.

Spectral Properties

Dilute solutions (about 10^{-5} M in water) of the dye, pinacyanol chloride, exhibit

transitions at 6000 Å (α) and 5500 Å (β) and another at 5200 Å (γ) in higher concentrations (6). It has been assumed that in paraffin chain salt-pinacyanol chloride solutions (7, 8), the α and β transitions are both monomer bands (possibly with different polarizations) and that the γ transition is a polymer band¹). There is a marked difference in the spectral characteristics of these dye solutions with added perfluoroacids and with added paraffin chain salts. It was first observed that pinacyanol chloride solutions were colorless in the presence of high concentrations of this acid. With dilution, there is a sharp transition from a colorless to a blue form, and this appearance of color has been taken as an indication of the disappearance of micelles. The concentration at which this appearance of color occurs, is approximately that at which changes in p_H (4), surface tension (2), and conductivity (3) take place. The addition of small concentrations of perfluoroacid to pinacyanol chloride solutions results in the appearance of a long wavelength transition at 4750 Å which may be indicative of further aggregation of dye molecules. With higher concentrations of acid, there is first a shift towards longer wavelengths in this transition and then a decrease in intensity to about zero at the point of perfluoroacid and chloro-fluoroacid micelle formation. This band appears to be polymeric in its behaviour and

Paris, France, while the author was an Advanced Research Scholar, 1951–52 under the Fulbright Act.

¹) It is, of course, also possible that the β -transition is "composite" but there seems to be neither definite proof for this nor for the interpretation above.

*) The principal portion of this work was done at the Laboratoire de Chimie Physique, Institut Pasteur,

is designated γ' . Another transition at about 4000Å (designated α') is observed in these solutions and this decreases in intensity with added acid and disappears with micelle formation. Simultaneously, a third transition, β' , at about 3300Å, probably indicative of a monomeric form of the dye, increases in intensity with increasing acid concentration to the point of acid aggregation. These spectral changes would be observed as a change from a blue solution to a colorless one with increase in fluoroacid.

The presence of added acid, and the probable formation of an acid-dye molecule which is incorporated in the micelle, as well as the addition of hydrogen ion to the dye, result in the formation of a new absorbing chromophore as is evidenced by the spectral characteristics of the dye in fluoroacid solutions as compared with the same dye in paraffin chain salt solutions (7, 8) and in numerous other solvents (6).

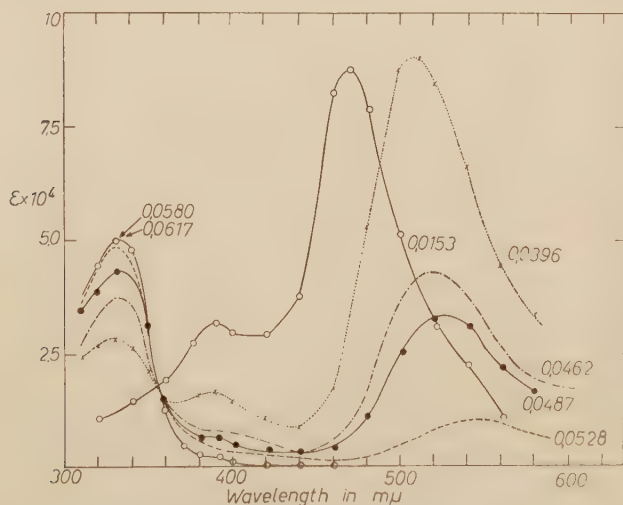


Fig. 1. Change in the spectra of 10^{-5} M pinacyanol chloride solutions with the number of moles of added perfluorohexanoic acid (25°C)

The marked changes in the spectra of 10^{-5} M pinacyanol chloride solutions with added perfluorooctanoic acid are seen in fig. 1. These changes are quite different from reported spectral properties of this dye in solutions of various other paraffin surface active agents, but similar interpretations can be proposed for both systems. Thus, the appearance and change in intensity of the three transitions indicated by γ' (4750Å), α' (4000Å), and β' (3300Å) in order of decreasing wavelength are seen to change with concentration of added acid as do other

bands in the presence of paraffin chain detergents. However, in the latter surfactants, there are three transitions, α at 6000 to 6200Å, β at 5750Å and γ' at 4850Å.

When the maximum extinction coefficients of these various transitions are plotted as in fig. 2, it is seen that correspondingly marked changes occur in the spectra of pinacyanol chloride with fluoroacid and with paraffin chain additives. Below a concentration of 0.0056 M (p_{H} 2.3) perfluorooctanoic acid, there is a marked increase in the intensity of the color of the dye solution with dilution; above this concentration, the solution is colorless. That this is not solely a p_{H} effect has been determined by observations of the spectra of fluoroacid-dye solutions which were both diluted and concentrated as well as by the effect of added HCl on the spectrum of pinacyanol solutions. Colorless solutions of perfluoroacid-dye become colored upon dilution to concentrations below the CMC (small changes in p_{H}); hydrochloric acid-dye solutions require marked dilution (to increase the p_{H}) or marked changes

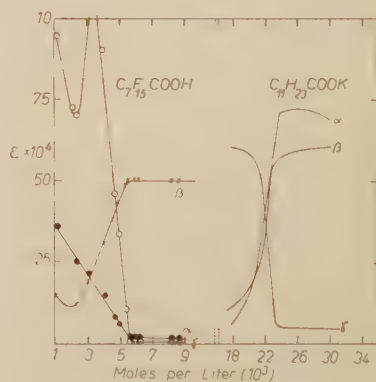


Fig. 2. Effect of added perfluorooctanoic acid and of potassium dodecanoate (25°C) on maximum extinction coefficients of pinacyanol chloride

in p_{H} (as by the addition of an alkali) to restore the color. In all cases for the perfluoroacid-dye solutions, for corresponding concentrations, the spectra were found to be reversible.

Effect of Chain Length of Fluoroacid

Since the spectral changes are quite marked in the region of micelle formation, it is possible to determine the CMC of a number of the fluoroacids by titration with dye solutions. Equivalent CMC values have been obtained both by dilution of acid-dye

solutions (original concentration above the CMC) with dye solution, and by concentration of the acid-dye solutions (original concentration below the CMC) with concentrated acid-dye solutions. The CMC values obtained for a series of fluoroacids are collected in table 1 and are compared with a corresponding series of potassium fatty acid soaps.

It is extremely interesting to observe that there is micelle formation even in perfluoroacetic acid whereas at least a C_4 chain is required for association in salts of the fatty acids. [(Sodium butyrate has a CMC of about 3.5 moles per liter (4)]. An effort has been made here to determine association or micelle formation in the fatty acids themselves by the spectral dye method, but no critical values could be found for solutions of the short chain water soluble paraffinic acids by this method although surface tension measurements indicated some association in butyric acid. The data reported here are for the fluoroacids now available. Perfluorodecanoic acid is only slightly soluble in water and thus it is not expected that this dye method can be used for the longer chain compounds in this series as they become available.

The CMC values for the fluoroacids as determined by dye titration are all smaller than corresponding values determined by surface tension (1, 2). Lower surface tension than spectral-dye CMC values also have been observed recently for a series of 10–15 paraffin chain salts (9), but these latter differences are much smaller than those for the fluoroacids. However, we observed also that there was a "dewetting" of the glass slides and platinum rings (10) which may invalidate, in part the equilibrium values used in surface tension measurements, since a zero contact angle is theoretically necessary for these determinations. Further, other measurements, such as p_H (4), conductivity (3) etc. yield CMC values which are in good accord with those determined by dye titration.

From the data in table 1 and the slope of the log CMC versus chain length, as seen in fig. 3, it is possible to show that there is a two-fold decrease in CMC with addition of one methylene group in the paraffin chain salts. A similar regularity may be observed for the perfluoroacid data, but here the corresponding change with each CF_2 group is about 3.2. The corresponding value for the ammonium salts of the ω -hydroperfluoroacids is about 2.5, and for the Kel-F acids

Table 1

A Comparison of the Critical Micelle Concentrations (CMC) of Fluoroacids and Potassium Fatty Acid Soaps as Determined by the Spectral-Dye Method ($T = 25^\circ C$; pinacyanol chloride solution: concentration $= 10^{-5} M$)

Number C atoms in chain	Critical Micelle Concentrations (moles per liter)			
	Fatty acid soaps	Perfluoro- acids	Kel-F acids	ω -Hydro- perfluoro- acids
2	—	2.06	—	—
3	—	1.11	—	—
4	—	0.53	0.70	—
5	—	—	—	—
6	1.68	0.054	0.062	—
7	0.75	—	—	0.15
8	0.39	0.0056	0.0091	—
9	0.20	—	—	0.03
10	0.095	0.00048	—	—
11	0.050	—	—	—
12	0.025	—	—	—
13	0.012	—	—	—
14	0.0058	—	—	—

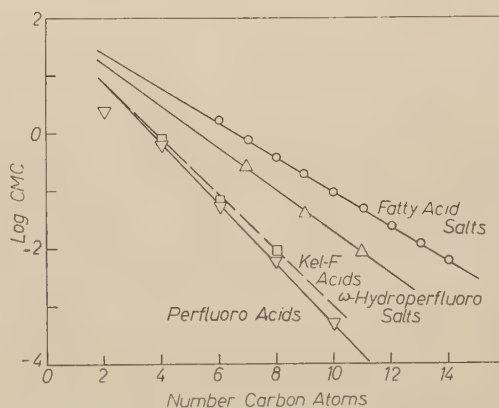


Fig. 3. Change in critical micelle concentration of fluoroacids and potassium salts of fatty acids with the number of carbon atoms in the chain

about 2.8. The equations for these curves are:

$$\log CMC = 1.98 - 0.301C \text{ --- for the fatty acid soaps}$$

$$\log CMC = 1.92 - 0.515C \text{ --- for the perfluoroacids}$$

$$\log CMC = 1.92 - 0.364C \text{ --- for the } \omega\text{-hydroperfluoro acid salts}$$

and

$$\log CMC = 1.85 - 0.485C \text{ --- for the Kel-F acids}$$

where C is the number of carbon atoms in the chain.

The slope for the ω -hydroperfluoroacids is approximately that of the corresponding ammonium salts but the intercept is lower. Only three values are as yet available for the Kel-F acids but it does appear that both slope and intercept are markedly different from the other surfactants listed above.

Discussion

The spectral changes observed in the pinacyanol chloride solutions with added fluoroacids are similar to those found upon the addition of a strong acid such as HCl. But there is a marked difference in the effect of these two acid additives which can be explained by the fact that the dye molecules are in somewhat different environments in these two systems. There is a gradual loss of color with the addition of concentrated HCl to the dye solutions and these solutions become colorless at a $p_H = 1.2$. The action is much more marked with the addition of the perfluoroacids. Thus between 0.0035 M and 0.0056 M (p_H 2.3 to 2.4) perfluorooctanoic acid, the strong absorption of the γ' band changes from a molecular extinction coefficient value of about 120,000 to a negligible value of less than 50. This would appear to indicate that the micellar solutions of these perfluoroacids are stronger acid solutions than those with non-associated molecules, or, rather what is more probable, that the immediate environment of the micelle surface where the dye molecules are adsorbed or bound is different from that of the bulk of the solution. This is in agreement with the observation that below the CMC there is salt formation between the detergent molecule and the oppositely charged dye molecule, and that this salt is often insoluble (as evidenced by the appearance of turbidity in the solutions) when the detergent molecule is longer than 12 C atoms (8). Above the CMC, these large salt molecules are solubilized or incorporated in the micelles, as is seen by the loss of turbidity. This adsorption or binding would account for the marked loss of color at the CMC of the perfluoroacids since the dye molecules (with added hydrogen ion) would be held at the micelle surface. The loss of color in HCl solutions is due to the decrease in the p_H of the bulk solution; in the perfluoroacid solutions, to the surface effect or rather a surface environment where there is probably a higher concentration of hydrogen ions than is present in the bulk of the solution. The formation of these detergent-dye salts has recently been established by conductivity studies of long chain quaternary salts in bromphenolate blue solutions (11).

The differences in the slopes as seen in fig. 3 for the paraffin chain salts and the perfluoroacids are not too difficult to understand if one considers the nature of the

fluorocarbon chain and the hydrocarbon chain as well as the work which would be necessary to separate water molecules involved in the formation of fluorocarbon or hydrocarbon aggregates. It is generally accepted that there is a liquid-like atmosphere in micelles of paraffin chain salts; this has not been at all established for the fluorocarbon surfactants, for there is definite evidence that fluoroacid films are gaseous.

The intermediate value for the ω -hydroperfluoroacids and their salts is indeed surprising, for there is only a slight structural difference on the ω -carbon, HF_2C - and F_3C -, involved here. The presence of a much larger Cl atom in the Kel-F acids, even a terminal ClF_2C - has only a slight effect on the values of the CMC as well on the slope when compared with the perfluoroacids.

It is of interest to note that the values of the surface tension of these surfactants at the CMC decrease almost linearly with the slopes in fig. 3. These values are 38, 24, 22, and 16.5 dynes/cm. for the paraffin chain salts, the ω -hydroperfluoroacids, the Kel-F acids, and the perfluoroacids respectively.

Since the micelle is more stable than the number, N , of separate molecules, the energy, E (difference in free energy between a micelle and an equivalent number of free molecules), involved in micelle formation will be negative. From mass action principles, one obtains the equilibrium for the reaction involving the formation of micelles $K = (CMC)N^{-1}$. Debye (12), neglecting a number of important factors such as the entropy of the system and of the surface energy (13, 14), the work done in separating water molecules, the influence of ions in solution on the electrostatic work and the interaction of the two charged layers of the micelle on the work of formation, etc., has shown from the two considerations above that: $E = -N \frac{E_m}{3} = (N - 1) kT \ln (CMC)$

and that approximately: $E_m = -3kT \ln (CMC)$ (taking $N = N - 1$) where E_m is the energy of attraction (*van der Waals*' forces). Further, since E_m is a linear function of C , the number of carbon atoms in the chain, from the above equation it follows that the CMC is proportional to an exponential function of C , and that the coefficient of C is the energy gain per carbon atom in the chain divided by $3kT$, that is the energy gain in going from the unassociated, monomeric form in water (as part of the paraffin chain ion) to the associated form as part of a micelle.

The slope of the curves in fig. 3 can be obtained from the equations written in the following forms:

$\ln(\text{CMC}) = 4.554 - 0.692/C$ for the fatty acid soaps
and $\ln(\text{CMC}) = 4.416 - 1.180/C$ for the perfluoroacids.

From these slopes and from the above simplified concepts, it is seen that the energy equivalent to one CH_2 group is 0.692 and that equivalent to one CF_2 is 1.180. Thus the energy gain per CH_2 group is $0.692 \times 3kT$ or about 1240 cal; per CF_2 group, this value is approximately 2000 cal. The molar heat of vaporization (H_v) increases about 1180 cal per mole per CH_2 as obtained by extrapolation of American Petroleum Institute Project 44 thermodynamic data. There is only a small amount of estimated H_v data available for the perfluorocarbons (15) and these indicate an increase of about 1000 to 200 cal per CF_2 group. A comparison of H_v data for CF_3COOH and $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$ indicates that there is a contribution of about 1350 cal per mole per CF_2 (1).

It is indeed surprising to find an agreement between the H_v per CH_2 values from the A. P. I. thermodynamic data and from the calculations according to *Debye* (12) since it would be expected that the work done in separating water molecules, in transferring CH_2 from an aqueous solution into a region of other CH_2 's as in the formation of aggregates of hydrocarbon chains, etc., would indeed be considerable. The observed differences for the perfluorinated compounds between the thermodynamic H_v per CF_2 (1, 13) and the value calculated here according to the method of *Debye* (12), indicate that, at least as far as the fluorocarbon chains are concerned, this additional work of some 500–600 cal is considerable, but is in the direction one would expect it to be from a consideration of both the water molecules and the CF_2 chain.

However, if the equations as derived by *Phillips* (14) are used in place of the approximate ones derived by *Debye* (12), it is seen that one can calculate an energy gain of about 810 cal/mole ($1.37kT$) per CH_2 entering the micelle instead of the value of about 1240 cal/mole ($2kT$) obtained previously (12). Similar calculations for the perfluoroacids result in a calculated energy gain of about 1300 cal/mole ($2.2kT$) for the CF_2 group which is in reasonable agreement with the adsorption energy of a CF_2 group at the air water interface (about 1470 cal/mole) (5).

Summary

Association has been found to occur in solutions of perfluoroacids as determined by the spectral dye method. Whereas micelles are usually not found in solutions of normal paraffin chain salts with less than six carbon atoms in the chain, there is definite evidence for a critical micelle concentration (CMC) in perfluoroacetic acid solutions. There is a complete loss of color of pinacyanol chloride solutions at concentrations of added perfluoroacids at and above the CMC which is seen to be due to the environment at the surface of the micelles where the dye molecules are bound. Data are presented to show the effect of substitution of ω -hydrogen and chain chlorines on the CMC of fluoroacids and salts. Using a method proposed by *Debye*, the calculated contribution to the attraction energy (*van der Waals*' forces) in micelle formation is about 1200 cal per mole per CH_2 in paraffin chain salts and about 2000 cal per mole per CF_2 in the perfluoroacids, but these values, particularly the latter ones, must be considered to be too high for no correction has been applied for the role of the water molecules and other factors in these calculations. Using some more recent equations, it is possible to obtain values of about 1300 cal/mole per CF_2 which is in good agreement with other available data.

Zusammenfassung

Die Spektralfarbenmethode zeigt, daß in Lösungen von Perfluorsäuren Assoziation auftreten kann. Während Mizellen normalerweise nicht in Lösungen von normalen Paraffinkettensalzen mit weniger als 6 Kohlenstoffatomen in der Kette gefunden werden können, ist eine bestimmte Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer kritischen Mizellkonzentration (CMC) in perfluorösen Lösungen vorhanden.

Es tritt ein vollkommener Farbverlust von Pinacyanolchlorid-Lösungen bei Konzentrationen an zugefügten Perfluorsäuren von einer Konzentration gleich oder oberhalb der CMC ein, von welchem nachgewiesen werden kann, daß er der Umgebung mit Zelloberflächen, in der die Farbstoffmoleküle gebunden werden, zuzuschreiben ist.

Es werden Daten mitgeteilt, die den Effekt der Substitution des Wasserstoffes und des Chlors der Kette auf die CMC von Fluorsäuren und Salzen zeigen.

Unter Verwendung einer von *Debye* vorgeschlagenen Methode ergibt die Berechnung der Anziehungsenergie (*van der Waals*' Kräfte) zur Mizellbildung ungefähr 1200 cal/mol für jede CH_2 -Gruppe in den Paraffinkettensalzen und ungefähr 2000 cal/mol für jede CF_2 -Gruppe in den Perfluorsäuren; doch sind diese Werte, besonders die letzteren, als zu hoch anzusehen, da keine Korrektur für die Wirkung der Wassermoleküle und anderer Faktoren in diesen Rechnungen berücksichtigt wurden. Mit Hilfe einiger früherer Gleichungen ist es möglich, Werte von ungefähr 1300 cal/mol für die CF_2 -Gruppe zu erhalten, die in guter Übereinstimmung mit anderen erreichbaren Daten sind.

References

1. Scholberg, H. M., R. A. Guenther and C. I. Coon, *J. Physic. Chem.* **57**, 923 (1953).
2. Klevens, H. B. and M. Raison, *J. Chim. Phys.* **51**, 1 (1954).
3. Klevens, H. B. and J. Vergnolle, IIInd International Congress of Surface Activity, London, England, April 1957; Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface (London 1958).
4. Klevens, H. B. and M. Raison, Reports of the Ist World Congress on Surface Active Agents, Section I, page 50 (1954).

5) *Klevens, H. B. and J. T. Davies*, IInd International Congress of Surface Activity, London, England, April 1957; Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface (London 1958).

6) *Sheppard, S. E. and A. L. Geddes*, J. Chem. Phys. **13**, 63 (1945).

7) *Corrin, M. L., H. B. Klevens and W. D. Harkins*, J. Chem. Phys. **14**, 216, 480 (1946).

8) *Klevens, H. B.*, J. Physic. Chem. **51**, 1143 (1947).

9) *Raison, M.*, Compt. rend. **235**, 1129 (1952).

10) *Salaman, J., J. Gustala and H. B. Klevens* (unpublished data).

11) *Colichman, E. L.*, without correct data.

12) *Debye, P.*, Ann. N.Y. Acad. Sci. **51**, 575 (1950).

13) *Ooshika, Y.*, J. Colloid Sci. **9**, 254 (1954).

14) *Philipps, J. N.*, Trans. Faraday Soc. **51**, 561 (1955).

15) *Simons, J. H.*, Fluorine Chemistry Vol. 1 (New York 1950). — *Scott, R. L.*, J. Physic. Chem. **70**, 4090 (1948).

Aus dem Pilot Laboratorium, Hiratsuka-Kanagawa (Japan) und der Chemischen Abteilung, Wissenschaftliche Fakultät, Nagoya Universität, Nagoya-Aichi (Japan)

Direkte Beobachtung des Autoklavierungsprozesses — Thermofarbe der Ionenlösung

Von Tominosuke Katsurai und Motoharu Tanaka

Mit 1 Abbildung und 1 Tabelle

(Eingegangen am 27. Februar 1958)

In einer vorangehenden Mitteilung wurde über einen Versuch zur direkten Beobachtung des Autoklavierungsprozesses berichtet (1). Auf Grund der Erfahrung haben wir einen verbesserten Apparat konstruiert. In

dem neuen Apparat wird kein elektrischer Ofen gebraucht, und nicht nur der Meniskus, sondern die ganze Probe kann während der Autoklavierung beobachtet werden. Scheinbar ist der Apparat primitiver als der frühere, doch ist er leichter zu handhaben. Das Prinzip der Konstruktion ist wie folgt (Abb. 1).

Die Probe ist in einem Rohr aus Hartglas eingeschlossen. Eine Messingplatte *J* hält Proberohr und Thermometer, das Proberohr auf der einen und das Thermometer auf der anderen Seite der Messingplatte. An einer Seite der Platte befindet sich ein eiserner Stab *K*. Durch Festhalten von *K* mit einer Stütze ist die Messingplatte zusammen mit Proberohr und Thermometer in senkrechter Stellung fixiert. Die Erhitzung wird mit einem Gasbrenner und Sandbad von unten ausgeführt. Der Sand vergrößert die Wärmekapazität und sichert gleichmäßige Erhitzung der Proben. Das Proberohr soll nicht zu lang sein, um ein durch verbleibende ungleichmäßige Erhitzung verursachtes Sieden zu vermeiden. Wenn die Länge des Proberohrs weniger als 10 cm beträgt, gibt es dieses Sieden nicht. (Auf Grund dieser Tatsache kann man vermuten, daß in industriellen Autoklaven wegen der ungleichmäßigen Temperaturverteilung sehr oft Sieden eintreten mag.) Das Proberohr ist mittels einer Lampe seitlich beleuchtet, und die in ihm stattfindende Veränderung wird senkrecht zur Beleuchtungsrichtung beobachtet. Um den Beobachter gegen Explosion zu schützen, sind die drei Seiten, außer der nach der Lampe zu, von unzerbrechlichen Glasplatten umschlossen. Die obere Fläche ist mit einem Eisennetz bedeckt, auf welchem ein Tuch liegt. Diese Einrichtung reicht völlig als Explosionsschutz aus.

V Versuchsergebnisse

I. Um den Apparat zu testen, wurden zuerst einige Substanzen ausgewählt, die bei über 100°C anschauliche Veränderung zeigen.

Aluminiumchlorid. Das Weiterschreiten der bei über 100°C stattfindenden Hydrolyse wurde früher nephelometrisch studiert (2). Die Stufen, d. h. Entstehung von Trübung,

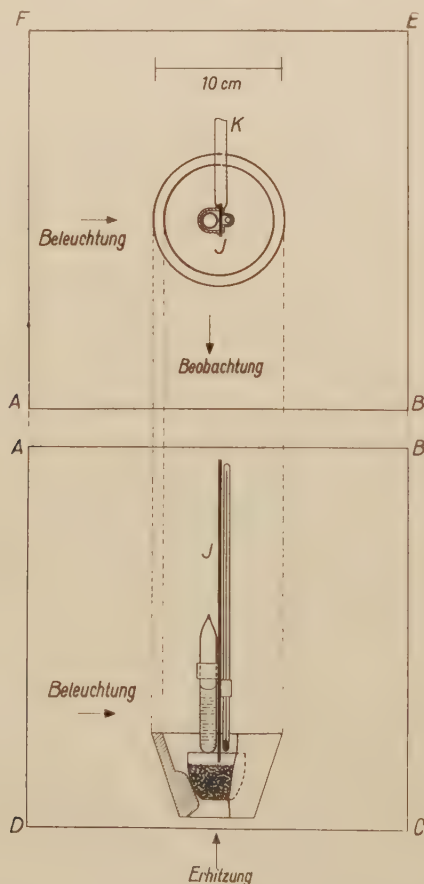


Abb. 1 Vgl. Text

Zunahme dieser Trübung, Koagulation der Suspension, Niederschlagsbildung, können mit bloßem Auge gut verfolgt werden. Beispiel: 0,1 n-Lösung von AlCl_3 , $p_H = 3,3$. Nach 10 min Autoklavierung bei 210°C trennt sich die Lösung allmählich in die zwei Phasen, d. h. in die klare Flüssigkeit oben und Niederschlag. Das p_H der klaren Flüssigkeit = 1,2.

Vollmilch. Die durch langsame Erhitzung bis 140°C stattfindende Entstehung der braunen Färbung und die nachfolgende Flockung kann leicht verfolgt werden.

Abgerahmte Milch. Es findet Trennung in die zwei Phasen statt, d. h. in eine dunkle, braune Flüssigkeit und das Koagulat.

Zucker. Die momentane Entstehung der braunen Färbung in der Zuckerlösung (20% Gewicht) bei über 200°C ist merkwürdig. Es mag interessieren, daß die Färbungstemperatur die gleiche wie die des festen Zuckers ist.

Zelluloid. Die Zersetzung des Zelluloids durch Autoklavierung in Anwesenheit von Wasser ist heftig. Lebhaftige Entwicklung des gelbbraunen Rauchs findet bei 180°C statt. Die ursprüngliche Form der Probe geht verloren; es ist nichts mehr davon erkennbar. Auch nach dem Abkühlen bleibt das entstandene Gas im Proberohr unter hohem Druck. Man muß sehr vorsichtig sein, wenn man das Proberohr öffnen will. Das Wasser wird deutlich sauer.

II. Es scheint, daß die Temperaturabhängigkeit von Farben von Indikatoren bei über 100°C noch nicht studiert worden ist. In der Absicht, die Abhängigkeit festzustellen, haben wir die durch Autoklavierung verursachte Veränderung von Indikatoren beobachtet. Die Probe wurde durch Zusatz von Indikator zur Pufferlösung vom p_H im Bereich von Umwandlungsintervallen hergestellt. Die verwendeten Pufferlösungen waren folgende:

- A. $0,2\text{M KH}_2\text{PO}_4 + 0,2\text{M HCl}$
- B. $0,2\text{M KH}_2\text{PO}_4 + 0,2\text{M NaOH}$
- C. $0,2\text{M Na}_2\text{HPO}_4 + 0,1\text{M Zitronensäure}$ [3]
- D. $0,05\text{M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,2\text{M H}_3\text{BO}_3$ [4]

Die verwendete Menge Pufferlösung war 50 ccm, zu der 1–2 ccm vom Indikator zugefügt wurden. Die Probe wurde, etwa in ein einer halben Stunde, bis 200°C erhitzt und hierbei 10 Minuten gehalten, dann abgekühlt. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle.

Im allg. findet die Farbänderung durch Autoklavierung in der Richtung statt, daß das p_H der Pufferlösung während der Autoklavierung zunimmt. Durch Abkühlen kehrt die Färbung mehr oder weniger zum ur-

Tabelle 1

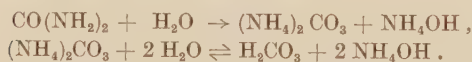
Indikatoren	p_H -Umwandlungsintervalle	p_H der Probe	Art der Pufferlösung
Methylorange	4,0–5,0	2,0	A
		3,5	A
		5,5	A
Methylrot	4,4–6,0	4,0	C
		5,0	C
		6,0	C
Bromkresolpurpur	5,2–6,8	4,6	A
		5,6	B
		6,3	B
Phenolrot	6,8–8,4	7,0	B
		7,5	B
		8,2	B
Phenolphthalein	8,0–9,0	7,5	D
		8,0	B, D
		9,0	B
Thymolblau	8,0–9,6	6,0	B
		7,5	B
		9,0	B

sprünglichen Zustand zurück. Im Falle von Phenolphthalein ($p_H = 8$) ist die Entstehung der Färbung durch Autoklavierung und das Verschwinden der Färbung durch Abkühlen reversibel und kann wiederholt werden. Man kann dies als reversible *Thermofärbung* auffassen. Die Zunahme des p_H durch die Autoklavierung und die Abnahme der p_H durch Abkühlen verursachen die Verfärbung. Es ist merkwürdig, daß Phenolphthalein gegen Autoklavierung sehr beständig ist. Die Färbung ist viel stärker in Puffer B als in D und ist zur Demonstration des Effektes geeignet.

Die Beständigkeit des Phenolphthaleins kann zu Studien der durch Autoklavierung verursachten Hydrolyse benutzt werden. Eine 0,1 n-Lösung von Kaliumrhodanid KSCN bleibt durch die Autoklavierung ($250^\circ\text{C} - 1$ Stunde) anscheinend unverändert (5). Aber in Anwesenheit von Phenolphthalein findet in der Lösung durch Autoklavierung bei 200°C Färbung statt, welche durch Abkühlen nicht verschwindet. Das zeigt, daß die Lösung schon bei 200°C merklich hydrolysiert ist. Im Gegensatz dazu ist eine 0,1 n-Lösung von NH_4Cl stabil und zeigt durch dieselbe Autoklavierung keine Färbung.

Es gibt auch Effekte in entgegengesetzter Richtung, d. h. Färbung bei Zimmertemperatur und Entfärbung durch Autoklavierung. Die 0,1 n-Lösung von Ammoniumcarbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ zeigt Färbung bei Zimmertemperatur in Anwesenheit von Phenolphthalein. Die Färbung wird bei Erhitzung schwächer

und verschwindet vollkommen bei über 100°C. Aber sie erscheint durch Abkühlen wieder. Die Veränderung ist reversibel. Ähnliche Erscheinungen sind auch noch in den folgenden Fällen beobachtet worden: (1) Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, die eine kleine Menge von Ammoniak enthält, (2) autoklavierte Lösung von Harnstoff $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Die 1 molare Lösung des Harnstoffes zeigt durch Sieden und Abkühlen keine Färbung. Auch bei Autoklavierung mit 200°C zeigt die Lösung keine Färbung. Aber in diesem Falle findet eine Färbung beim Abkühlen statt. Durch Erhitzung verschwindet die Färbung unterhalb 100°C und erscheint durch Abkühlen wieder. Dieses Verhalten des Harnstoffs ist verständlich, wenn man annimmt, daß Harnstoff durch Autoklavierung wie untenstehend in Ammoniumcarbonat und Ammoniak gespalten wird:



Zum Schluß möchten wir Herrn Dr. Kôzô Sone, Nagoya, für seine wertvollen Ratschläge herzlichst danken.

Zusammenfassung

In der Absicht, die im Autoklaven stattfindenden Veränderungen direkt zu beobachten, haben wir durch Gebrauch eines druckbeständigen Proberohrs die bei 100°–200°C stattfindenden hydrothermalen Reaktionen sichtbar gemacht. Die hydrothermalen Veränderungen von AlCl_3 , Vollmilch, abgerahmter Milch, Zucker und Zelluloid wurden beobachtet.

Die bei über 100°C stattfindenden Farbänderungen der Indikatoren wurden mit verschiedenen Puffern studiert. Aus der beobachteten Farbänderung folgt, daß das pH der Pufferlösung bei über 100°C zunimmt. Es wurde weiter gefunden, daß im Falle von Phenolphthalein Färbung und Entfärbung in Bezug auf die Temperatur ganz reversibel sind. Diese Erscheinung zusammen mit der Tatsache, daß Phenolphthalein gegen Autoklavierung sehr beständig ist, wurde zur Sichtbarmachung der durch Autoklavierung verursachten Hydrolyse einiger Verbindungen benutzt.

Schrifttum

- 1) Katsurai, T., T. Okubo und H. Mikawa, Kolloid-Z. **154**, 56 (1957).
- 2) Katsurai, T., *ibid.* **64**, 317 (1933).
- 3) McIlwaine, T. C., J. Biol. Chem. **49**, 183 (1921) [vgl. Chemical Abstracts **16**, 729 (1922)].
- 4) Palitzsch, S., Biochem. T. **70**, 333 (1915) [vgl. Chemical Abstracts **9**, 2918 (1915)].
- 5) Katsurai, T. und A. Kitahara, Kolloid-Z. **148**, 155 (1956).

Aus dem Forschungsinstitut für Fernmeldewesen, Budapest (Ungarn)

Die Erscheinung der Fraktionierung von Kristallgemischen bei der Kataphorese

Von J. Ádám, Kitty Ettre¹⁾, Gy. Gergely und P. F. Váradi²⁾

Mit 1 Tabelle

(Eingegangen am 15. März 1958)

Eine Methode zur industriellen Herstellung von Oxydkathoden der Elektronenröhren geht davon aus, das Kathodenmaterial, welches aus Karbonaten der Erdalkalimetalle – $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{CO}_3$ – besteht, auf das sogenannte Kernmetall durch Elektrophorese aufgetragen wird. Das Prinzip aller elektrophoretischen (gewöhnlich kataphoretischen) Verfahren besteht darin, daß die feinkörnigen (max. 5 μ) Erdalkalikarbonat- oder deren Mischkristalle im wässrigen bzw. nicht-wässrigen Medium suspendiert und die Kristallkörnchen aus der Suspension mit Hilfe eines elektrischen Feldes auf einen Metallfaden (z. B. Wolfram) abgetrennt werden (1, 2), welcher als Kernmetall der Kathode dient. Wir haben die Zusammensetzung der kataphoretischen Kathodenfadenüberzüge

ständig kontrolliert³⁾ und dabei festgestellt, daß Schwankungen in der Zusammensetzung des Überzuges (im Verhältnis zwischen Ba, Sr und Ca) auftraten, obwohl die Suspensionen immer aus gleichen Mengen der einzelnen Komponenten hergestellt wurden.

So sind nach unseren Erfahrungen aus einigen kataphoretischen Suspensionen anfangs abnormale Überzüge entstanden, welche in bezug auf Ba-Gehalt reicher waren. Nach etwa 100stündiger ununterbrochener kataphoretischer Kathodenherstellung, während welcher aus der Suspension entsprechend relativ mehr Ba verbraucht wurde,

¹⁾ Z. Zt. Max-Planck-Inst. f. Biophysik, Frankfurt a. M.

²⁾ Z. Zt. Telefunken G.m.b.H. Ulm/Donau.

³⁾ Die Bestimmung der Ba-, Sr- bzw. Ca-Gehalte der Oxydkathoden nebeneinander haben wir mit einem einfachen, hochempfindlichen Flammenfotometer durchgeführt, welches von uns entwickelt und zusammengestellt wurde. Die Konstruktion des Flammenfotometers sowie die Arbeitsmethode (chemische Vorbereitung usw.) haben wir in anderen Mitteilungen (3, 4) schon ausführlich beschrieben.

Tabelle 1

			Ba %	Sr %	Ca %	
I.	Modell- versuch A	Zusammensetzung der BaCO ₃ + CaCO ₃ in der Suspension:	73,7	—	26,3	
		in dem Kathoden- fadenüberzug:	80,0	—	20,0	
II.	Modellversuch B	Zusammensetzung des Doppel- (Ba- Sr)CO ₃ -Kar- bonats: und des Tripel-(Ba, Sr, Ca) CO ₃ -Karbonats in der Suspension:	56,7	33,2	10,1	bestimmt
		in dem Kathoden- fadenüberzug:	52,0	41,1	6,9	
		Ursprüngliche Zu- sammensetzung des Doppelkarbonats:	52,5	47,5	—	
		Ursprüngliche Zu- sammensetzung des Tripelkarbonats:	58,0	18,0	24,0	
		Prozentuale Zu- sammensetzungen in der Suspension bezogen nach dem Ca-Gehalt des Tripel-Karbonats:				
III.		Doppelkarbonat insgesamt: 57,9%	32,3	25,6	—	gerechnet
		Tripelkarbonat insgesamt: 42,1%	24,4	7,6	10,1	
		Prozentuale Zu- sammensetzungen in dem Überzug bezogen nach dem Ca-Gehalt des Tripel-Karbonats:				
		Doppelkarbonat insgesamt: 71,2%	35,3	35,9		
		Tripelkarbonat insgesamt: 28,8%	16,7	5,2	6,9	

entstanden schließlich Überzüge, die an Ba relativ ärmer und an Ca dementsprechend reicher waren.

Um diese Beobachtung erklären zu können, haben wir die Hypothese aufgestellt, daß die Zusammensetzung der Mischkristalle, die in der Suspension enthalten sind, bei diesen Fällen nicht immer dieselbe war, und daß die Kristallkörnchen – welche verschiedene Zusammensetzung und deshalb verschiedene Oberflächeneigenschaften zeigen – sich während der Kataphorese auf dem Wolfram-Kathodenfaden in einer bestimmten Reihenfolge abtrennen. So kann also die Kataphorese – wenn die Suspension aus einem Gemisch von Kristallen mit verschiedener Zusammensetzung bzw. mit verschiedenen Oberflächeneigenschaften besteht – eine Fraktionierung verursachen.

Um entscheiden zu können, ob während der Kataphorese der Körnchen mit verschiedener Zusammensetzung tatsächlich eine Fraktionierung stattfindet, haben wir Modellversuche durchgeführt. Für die Modellversuche haben wir zwei Suspensionen (A und B) hergestellt:

Suspension A

Die Zusammensetzung der Suspension beträgt⁴⁾ 73,7% BaCO₃ und 26,3% CaCO₃. Das Bariumkarbonat bzw. Kalziumkarbonat wurde getrennt ausgefällt und erst nach der Ausfällung zusammengemischt. Diese Suspension wurde durch Kataphorese auf dem Wolframfaden aufgetragen. Die Analyse des Überzuges zeigte, daß die Zusammensetzung sich durch die Kataphorese auf 80% BaCO₃ und 20% CaCO₃ verschoben hat.

Suspension B

42,1% Tripelkarbonat-Mischkristalle (Ba, Sr, Ca)CO₃ (gemeinsam ausgefällt) und 57,9% Doppelkarbonat-Mischkristalle (Ba, Sr)CO₃ (gemeinsam ausgefällt). Die Tripel- und Doppelkarbonate wurden erst vor den Messungen zusammengemischt. Von dem Gemisch der Doppel- und Tripelkarbonate wurde eine Suspension hergestellt und diese durch Kataphorese auf den Wolframfaden aufgetragen und der entstandene Überzug ebenfalls analysiert. Aus den Analysedaten des Kathodenfadenüberzuges kann errechnet werden (s. Tabelle), daß sich die Zusammensetzung auf dem Faden infolge der Kataphorese auf 28,8% Tripelkarbonat – (Ba, Sr, Ca)CO₃ – und 71,2% Doppelkarbonat – (Ba, Sr)CO₃ – verändert hat.

Die Auswertung der Analysenergebnisse haben wir tabellarisch zusammengestellt.

In dem ersten Teil (I) der Tabelle haben wir die gemessene prozentuale Zusammensetzung der Suspension und der Kathodenfadenüberzüge, welche in der ersten Stunde der Kataphorese entstanden sind, im Falle des Versuches A angegeben.

Der zweite Teil (II) der Tabelle gibt dieselben Werte bei dem Versuch B, sowie die ursprüngliche bestimmte

Zusammensetzung der Komponenten der Suspension B an. Die einzelnen Daten sind Durchschnittswerte von 10 parallelen Messungen; die maximale Abweichung der Bestimmungen von dem Mittelwert beträgt $\pm 3\%$.

In dem dritten Teil (III) der Tabelle geben wir die Ausrechnung der Zusammensetzungsänderung bei der Suspension B an. Wir haben zuerst aufgrund der bestimmten Ca-Prozente der Suspension bzw. des Überzuges, ausgehend von der ursprünglichen Zusammensetzung des Tripelkarbonates, die dem Tripelkarbonat entsprechenden prozentualen Mengen der einzelnen Komponenten ausgerechnet. Nachher haben wir die dem Doppelkarbonat entsprechenden prozentualen Mengen einfach durch Subtraktion gewonnen. Die Summe der so errechneten prozentualen Mengen der einzelnen Komponenten liefert den Gehalt an Doppel- bzw. Tripelkarbonat in der Suspension bzw. im Überzug.

Bei dieser Rechenmethode summieren sich selbstverständlich mehrere Bestimmungsfehler, und so stimmen die gemessenen und die auf Grund der Ca-Prozente berechneten

⁴⁾ Alle Daten dieser Publikation beziehen sich auf den Metallgehalt.

prozentualen Zusammensetzungen des Doppelkarbonates nicht überein. Diese Abweichung liegt aber innerhalb der Fehlergrenze des Flammenphotometers ($\pm 3\%$).

Die besprochene Versuchsreihe beweist, daß im Laufe der Kataphorese eine Separation entsteht, falls die Zusammensetzung der Kristallkörnchen in der zur Kataphorese verwendeten Suspension verschieden ist. Dies kann z. B. geschehen, wenn eine unrichtige Vorbereitungsmethode angewendet wurde oder wenn die Komponenten getrennt ausgefällt und erst nachher zusammen gemischt wurden. Wenn nämlich aus irgendeinem Grund die Suspension – welche zur kataphoretischen Herstellung der Oxydkathode angewendet wird – nicht Kristalle mit gleicher Zusammensetzung enthält, wenn also neben dem normalen Tripelkarbonat auch Doppel- oder Einzelkarbonate vorhanden sind, dann wird die Zusammensetzung der kataphoretisch aufgetragenen Überzüge während längerer Dauer der Kataphorese nicht konstant sein. Die Zusammensetzung ändert sich in der Weise,

daß beim Beginn der Kataphorese Überzüge entstehen, welche an Ca ärmer sind. Am Ende der Kataphorese entstehen dagegen Überzüge, die infolge des Verbrauchs der anderen Komponenten an Ca reicher sind.

Zusammenfassung

Wir haben eine bei der kataphoretischen Herstellung von Oxydkathoden aufgetretene Erscheinung untersucht und mit Hilfe von Modellversuchen festgestellt, daß bei der Kataphorese von Suspensionen mit Körnchen von inhomogener Zusammensetzung eine Fraktionierung der einzelnen Kristallsorten eintritt. Bei den Karbonaten des Bariums, Strontiums und Kalziums besteht diese Fraktionierung darin, daß die kataphoretische Abscheidung der Körnchen mit Ca-Gehalt langsamer ist als die Abscheidung der Körnchen mit Ba- und Sr-Gehalt.

Schrifttum

- 1) Hermann, G. und S. Wagener, Die Oxydkathode (Leipzig 1950).
- 2) Winter, E., Die Oxydkathode (Budapest 1954).
- 3) Gergely, Gy. und P. F. Váradi, Acta Physica Acad. Sci. Hung. 5, 51–64 (1955).
- 4) Ádám, J., K. Ettre, Gy. Gergely und P. F. Váradi, Magyar Kémiai folyóirat (Ung. Z. Chem.) 62, 223–225 (1955).

Nachtrag zu meiner Arbeit:

Fortschritte in der Theorie des Perlon-Gleichgewichtes (1)

Von A. Matthes (Dessau)

(Eingegangen am 5. März 1958)

In den Jahren 1954 und 1955 haben wir uns in kurzen Abständen durch drei Publikationen (2, 3, 4) von unserer früheren radikalischen Polymerisationsauffassung (5) über die Caprolactampolymerisation distanziert. Dies geschah auf Grund erneuter experimenteller Untersuchungen, sowie aus allgemeinen chemischen Überlegungen heraus und deshalb, weil sich unsere bisherigen theoretischen Formulierungen größtenteils zwanglos durch Kondensationsvorstellungen interpretieren ließen. So zogen wir für das sogenannte Instabile (2) die Aminocaprinsäure in Betracht und kamen nachfolgend (3) zu dem Ergebnis, daß sich das Ketten-gleichgewicht des Polymerisates durch ein Kondensationsgleichgewicht beschreiben läßt. Wir hatten uns damit einer chemischen Auffassung angeschlossen, die im wesentlichen von Hanford (6), Flory (7), Ludewig (8), Meggy (9) und von F. Wiloth (10) in der Öffentlichkeit vertreten worden war. Da wir durch eigene unabhängige Untersuchungen zu unserem Ergebnis gelangt waren und uns von unserer früheren Auffassung her die bevorzugte Reaktion der Kettenenden mit dem Monomeren im vorderen Blickfeld lag, mag es entschuldbar erscheinen, daß wir die Arbeiten dieser Autoren in den genannten Publikationen nicht (2, 3) oder nur unvollständig (4) zitiert haben. Wir bedauern dieses Versehen ausdrücklich, insbesondere da F. Wiloth in seinem Vortrage 1953 und in einer Privatmitteilung (11) das Bestehen eines Kondensationsgleichgewichtes, wenn auch zunächst ohne Beibringung von Unterlagen, eindeutig vertreten hat.

In meiner Abhandlung (1) hat keinerlei Absicht bestanden, über das Verhältnis zwischen der Arbeitsgruppe von Dr. P. H. Hermans und der Arbeitsgruppe von Dr. F. Wiloth ein Urteil abzugeben. Da Bemerkungen dieser Abhandlung (Seite 31 und 32) Mißverständnisse darüber nicht ausschließen, was uns bedauerlicherweise entgangen ist, nehme ich hiermit von diesen Bemerkungen ausdrücklich Abstand. Da aus den im gegenseitigen Einvernehmen herausgegebenen Publikationen der genannten Autoren hervorgeht, daß ein Austausch von Gedanken und Versuchsergebnissen stattgefunden hat, so ist ein Werturteil, soweit es in meinen Ausführungen enthalten ist, gegenstandslos. Was die Existenz der Aminocaprinsäure anbetrifft, so hatte F. Wiloth aus seinen umfangreichen Gleichgewichtsuntersuchungen wohl tatsächlich ausreichende experimentelle Unterlagen zu seiner Annahme für die Existenz dieser Säure. Wir wollen nicht zuletzt auf Grund unserer eigenen Arbeiten nach erneuter Erwägung der Dinge gerne zugestehen, daß selbst mit einem quantitativen Nachweis der Aminocaprinsäure noch längst nicht alles übrige klar, eher im Hinblick auf die kinetischen Verhältnisse damit das Problem erst gestellt war, nämlich, ihre überraschend kleine Konzentration während der Aufbaureaktion zu deuten und zugleich zu erklären, warum selbst relativ kleine Zusätze von Aminocaprinsäure die Reaktion bleibend ungemein stark beschleunigen, obgleich die Aminocaprinsäure selbst in kürzester Zeit nahezu umgesetzt

6. Nach dem Gesagten ist es wohl selbstverständlich, daß es nicht in meiner Absicht liegen kann, den wertvollen Arbeiten von *Wiloth* meine Anerkennung zu versagen. Vor allem sehe ich in dem Gedanken, komplizierte reaktionskinetische Differentialgleichungssysteme nach erfolgter experimenteller Einzelermittlung der Reaktionskonstanten zur Kontrolle maschinell zu integrieren, einen in die Zukunft weisenden Fortschritt, der die Bearbeitung reaktionskinetischer Fragen, der große Beachtung verdient.

Schrifttum

- 1) *Matthes, A.*, Kolloid-Z. **153**, 28 (1957).
- 2) *Matthes, A.*, Makromol. Chem. **13**, 90 (1954).

- 3) *Matthes, A.*, Faserforsch. u. Textiltechn. **6**, 32 (1955).
- 4) *Matthes, A.*, Faserforsch. u. Textiltechn. **6**, 252 (1955).
- 5) *Matthes, A.*, Makromol. Chem. **5**, 197 (1950); Chem. Technik **4**, 129 (1952).
- 6) *Hanford, W. E.*, USP Nr. 2 241 322 (1939). – *Hanford, W. E.* u. *R. M. Joice*, J. Pol. Sci. **3**, 167 (1948).
- 7) *Flory, P. J.*, Chem. Review **39**, 137 (1946).
- 8) *Ludewig, H.*, Kunststofftechnik **1**, 523 (1952).
- 9) *Meggy, A. B.*, J. chem. Soc. (London) **1953**, 796.
- 10) *Wiloth, F.*, Vortrag in Freiburg, April 1953, Angew. Chem. **65**, 351 (1953).
- 11) *Wiloth, F.*, Privatmitteilung vom 28. 9. 1953.

Aus dem Forschungsinstitut der Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG., Werk Obernburg

Zu einer Arbeit von A. Matthes(1)

Von Fritz Wiloth

(Eingegangen am 5. März 1958)

In dem vorstehenden Nachtrag hat *A. Matthes* eine ungeeignete Kritik, die er in einer früheren Publikation (1) an unseren Arbeiten geübt hat, zurückgenommen. Wenn die Form unserer eigenen Kritik an einzelnen Punkten in früheren Arbeiten von *Matthes* bei ihm in laß zu Verstimmungen gegeben hat, so bedauern wir dies.

Im Hinblick auf den Vorwurf, wir seien den Arbeiten von *Matthes* wenig gerecht geworden, wollen wir an dieser Stelle zum Ausdruck bringen, daß wir seinen Arbeiten große Achtung entgegenbringen. Das in den ersten Arbeiten von *Matthes* (2) über die Caprolactampolymerisation zusammengetragene experimentelle Material und dessen theoretische Bearbeitung hat ohne Zweifel die chemische Reaktionskinetik vor ein Problem gestellt, dessen Lösung nicht nur technisches Interesse besitzt, sondern auch für die Grundlagenforschung der chemischen Reaktionskinetik der Hochpolymeren in sich schmelzen von außerordentlicher Bedeutung ist. In der Reaktionskinetik der eigentlichen Polymerisation, die relativ gut durchforscht ist, sind zahlreiche Beispiele ausgezeichneten Erfolge der formalen Kinetik bekannt. Für die Polykondensationskinetik mit ihren meist stark polaren Monomeren trifft das nur in weit geringerem Maße zu. Im Hinblick auf die nicht geringe technische Bedeutung ist es dieses wissenschaftliche Problem ge-

wesen, das uns gereizt hat, an der von *Matthes* erschlossenen Aufgabe weiter zu arbeiten. Daher sind seine ersten Arbeiten zum Ausgangspunkt unserer Untersuchungen geworden, worauf wir ausdrücklich hingewiesen haben (3). Allerdings kamen wir selbst schon bald zu chemischen Vorstellungen, die mit denen von *Matthes* nicht übereinstimmten. Wo immer sich Berührungspunkte mit den Arbeiten von *Matthes* ergaben, haben wir unseres Wissens seine Publikationen zitiert.

Wir erkennen vorbehaltlos an, daß *Matthes* in seinen ersten Arbeiten (2) über die Caprolactampolymerisation richtig erkannt hat, daß der Lactamumsatz in weit überwiegendem Maße durch einen unmittelbaren Lactameinbau in Ketten erfolgt. Wenn *Matthes* seine Vorstellungen im Laufe der Zeit mehrfach geändert hat, so tut das unserer Meinung nach bei der Kompliziertheit des Problems und dem Mangel an zuverlässigen Grundlagen (den auch wir selbst zur Genüge kennengelernt haben) seiner Leistung keinen Abbruch.

Schrifttum

- 1) *Matthes, A.*, Kolloid-Z. **153**, 28 (1957).
- 2) *Matthes, A.*, Makromol. Chemie **5**, 197 (1950); Chem. Technik **4**, 129 (1952).
- 3) *Wiloth, F.*, Makromol. Chemie **15**, 106 (1955), Seite 107.

Aus dem Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

Einfluß der Dehngeschwindigkeit auf Orientierung und Kristallinität von Polyäthylen

Von Rudolf Kaiser

(Eingegangen am 14. März 1958)

Einführung

Aus folgenden zwei Gründen erschien es uns notwendig, den Einfluß der Dehngeschwindigkeit auf Orientierung und Kristallinität von Polyäthylen ultrarotspektroskopisch zu untersuchen:

1. Auf Grund von Untersuchungen des Zug-Dehnungsverhaltens und neuerdings auch mittels kalorischer Messungen haben

F. H. Müller und Mitarb. (1, 2) die Kinetik der Kaltverstreckung hochpolymerer Stoffe weitgehend aufgeklärt. In diesen Arbeiten (1) wurde u. a. gefunden, daß sich für den Ablauf des Verstreckungsvorgangs eine Erhöhung der Verformungsgeschwindigkeit $d\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)/dt$ ebenso auswirkt wie eine Erniedrigung

der Umgebungstemperatur. Da die Umgebungstemperatur bei der Dehnung bekanntlich auf Orientierung und Kristallinität einen starken Einfluß hat [vgl. (5)], war die Vermutung naheliegend, daß auch die Dehnungsgeschwindigkeit auf diese beiden Größen in ähnlicher Weise wirkt.

2. *Stein* und *Norris* (3) hatten aus ihren UR-Messungen geschlossen, daß die Kristallinität von Polyäthylenproben sich bei Kaltverformung (20°C) nicht ändert. Die Meßergebnisse und daher auch die Schlußfolgerung dieser Autoren stimmen nicht mit unseren Arbeiten (4, 5) überein. Es ist möglich, daß Unterschiede in den Eigenschaften der Meßproben die verschiedenen Ergebnisse verursacht haben. Da jedoch die Dehnungsgeschwindigkeiten bei uns stets wesentlich höher waren, (0,3 bis 1,5 min⁻¹) als bei *Stein* u. *Norris* (0,002 bis 0,008 min⁻¹), sollte nachgeprüft werden, ob nicht eine Änderung der Dehnungsgeschwindigkeit die Ergebnisse wesentlich beeinflusst.

Die Dehnung

Meist ist es üblich, bei der Dehnung von Folien folgendermaßen zu verfahren: Ein Ende der Probe wird festgehalten, während das andere Ende mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit gegenüber dem festen Ende bewegt wird. Bei dieser Anordnung ist die Dehn-

geschwindigkeit $\frac{d\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)}{dt}$ für eine feste Vorschubgeschwindigkeit konstant (unabhängig von der Größe der Dehnung).

Diese Anordnung ist für unsere optischen Untersuchungen deshalb nicht zweckmäßig, da man mit ihr nicht dasselbe Folienstück ungedehnt und gedehnt messen kann, ohne dabei die gesamte Apparatur (zur Heizung und Kühlung der Folien) zu verschieben und damit das System zu dejustieren. Daher haben wir bei unserer Dehnvorrichtung die Folie an zwei Enden auf Walzen aufgewickelt, die sich gegenläufig mit der gleichen Geschwindigkeit (Kreisfrequenz ω) drehen.

Bei dieser Anordnung ist nun für gleiche Walzengeschwindigkeit ($\omega = 2\pi\nu$) die Dehnungsgeschwindigkeit nicht mehr konstant. Die Dehnungsgeschwindigkeit wächst vielmehr mit der Dehnung an gemäß:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)}{dt} = \frac{2\omega r}{\lambda} \left(\frac{\Delta l}{l_0} + 1 \right)$$

(l_0 = Länge des betrachteten Folienstückes im ungedehnten Zustand, λ = Walzenabstand, $2r$ = Walzendurchmesser).

Ergebnisse

Wir haben drei technische Polyäthylenfolien (Dicke: ca. 20 μ) des gleichen Materials wie bei (4,5) mit drei Dehnungsgeschwindigkeiten von 0,0004–0,0023, 0,004–0,023 und 4 bis 23 min⁻¹ (Umlauffrequenzen $\nu = 10^{-2}$, 10^{-1} und 10^2 min⁻¹) jeweils auf ca. 470% (Dicke: ca. 8 μ) bei Zimmertemperatur gedehnt. Zu unserer Überraschung fanden wir, daß die UR-Spektren der drei gedehnten Folien übereinstimmen. Aus dem Dublett bei 13,8 μ erhält man als Ergebnis: sowohl die Kristallinität (bestimmt aus $K_{13,7}/K_{13,9}$) als auch die Orientierung (bestimmt aus $(K_{||}/K_{\perp})_{13,9}$) unterscheiden sich in den drei Fällen nicht voneinander.

Eine endgültige Deutung dieses Ergebnisses können wir z. Zt. nicht geben. Vielleicht darf man aber folgendes vermuten: Die Verformungsgeschwindigkeit ist deshalb ohne Einfluß auf die Kristallinität, da a) bei Temperaturen unterhalb von Zimmertemperatur die Kristallinität in Polyäthylen kaum temperaturabhängig ist oder b) die von der Dehnungsgeschwindigkeit abhängige Abkühlgeschwindigkeit von der Temperatur in der Fließzone (1, 2) auf die Umgebungstemperatur keinen merklichen Einfluß auf die Kristallinität von verzweigten Polyäthylen hat, wie man aus Abschreckversuchen [vgl. hierzu eigene Untersuchungen (6) am gleichen Material und den Bericht von *Schwarz* (7)] schließen kann.

Zusammenfassung

Folien aus verzweigtem Hochdruck-Polyäthylen (Dicke ca. 20 μ) wurden bei drei, um den Faktor 10^4 verschiedenen Geschwindigkeiten gedehnt. Man findet, daß sich sowohl die Kristallinität (bestimmt aus $K_{13,10}/K_{13,9\mu}$) als auch die Orientierung (bestimmt aus $(K_{||}/K_{\perp})_{13,9\mu}$) in den 3 Fällen nicht voneinander unterscheiden.

Schrifttum

- 1) *Jäckel, K.*, Kolloid-Z. **137**, 130 (1954).
- 2) *Müller, F. H.*, Kunststoff-Kolloquium Aachen, 29.–30. 11. 1957.
- 3) *Stein, R. S.* u. *F. H. Norris*, J. Polymer. Sci. **21**, 381 (1956).
- 4) *Kaiser, R.*, Kolloid-Z. **149**, 84 (1956).
- 5) *Kaiser, R.*, Kolloid-Z. **152**, 8 (1957).
- 6) *Loew, A.*, Dipl. Arbeit Darmstadt, Inst. Techn. Physik (Darmstadt 1956).
- 7) *Schwarz, A.*, Tagung Bad Nauheim 20.–23. 4. 1958.

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch die Priorität. Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der **deutlich** (Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 10 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klichierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H. Müller, Marburg/L., Calvinstraße 14.

Herausgeber und Verlag

Kolloidchemischer Beitrag zur Urzeugung des Lebens auf der Erde

Von W. J. Mach (München)¹⁾

(Eingegangen am 15. März 1958)

Bei der Einwirkung von UV-Strahlen auf geeignete Gase bzw. Dämpfe, z. B. H_2 , NH_3 , CH_4 , CO_2 , H_2O , entstehen Gemische verschiedener organischer Substanzen. Auch Aminosäuren befinden sich darunter. Diese Hypothese von A. I. Oparin (1) über die abiotische Genese der Eiweißstoffe auf der Erde wurde in den vergangenen 10 Jahren experimentell bestätigt. In diesem Zusammenhang vertritt G. Schramm (Tübingen) die Ansicht, daß der Schritt zur ersten periodischen Struktur der ersten Eiweißstoffe durch Mitwirkung aktiver Oberflächen mineralischer Natur getan wurde. Diese Oberflächen haben demnach als „Matrize“ zur Erzeugung einer Strukturperiodizität gewirkt. Diese Überlegung erscheint nicht abwegig.

Unsere Beschäftigung mit kolloidchemischen Vorgängen bei der Beeinflussung von Blutbestandteilen durch UV-Strahlen legte uns aber noch eine weitere Möglichkeit nahe: Manche Aminosäuren polymerisieren, insbesondere in Gegenwart geeigneter Oxydationskatalysatoren, aber auch ohne dieselben, zu kolloiden organischen Ionenauschern. Wir haben solche Stoffe in verschiedenen Dispersitätsstufen in präparativen Mengen aus Aminosäuren photochemisch synthetisiert. Im Gitterwerk dieses Ionenauschers können sich nicht nur einfache anorganische Ionen durch Betätigung von der Waalsscher und Coulombscher Kräfte fixieren,

sondern auch z. B. Aminosäuren. Da außerdem die abiotische Genese der Aminosäuren zeitlich mit der Entstehung derartiger organischer Polymerisate in der Urzeit zusammenfallen konnte, sind auch Einschlußverbindungen solcherart möglich. Ähnliche Vorgänge finden wir auch heute bei der mikrobiologischen Synthese verschiedener Pilzfarbstoffe, wo z. B. die ungesättigten Moleküle zu Kationenauschern polymerisieren können und Aminosäuremoleküle in Form von Polypeptidketten einschließen. Diese Einschlußamino-säuren bedingen häufig in erster Linie die vom Nährboden der Mikroorganismen abhängigen Stickstoffgehalte der Farbstoffpolymerisate. Man kann sich also zwanglos auch organische „Matrizen“ vorstellen, deren Gittergerüst Anlaß für die Bildung zumindest von Vorstufen „funktionell geordneter Eiweißstoffe“ war. Die einfache Entstehung derartiger organischer Polymerisate, sowie ihre hinsichtlich der Grundbausteine chemisch zwar relativ einheitliche Struktur, andererseits ihre Variabilität im physikalischen Aufbau (z. B. Abhängigkeit vom Ionenmilieu u. ä.), lassen besonders der Vermutung Raum, daß derartigen Systemen bei der Urzeugung der Materie zumindest eine ebensolche Bedeutung zuzuerkennen ist wie den mineralischen „Matrizen“.

Schrifttum

1) Oparin, A. I., Die Entstehung des Lebens auf der Erde (Moskau 1957).

¹⁾ München, Trautweinstr. 21.

Buchbesprechungen

Biocolloids and Their Interactions (Biokolloide und ihre Wechselwirkungen). Von H. L. Booij und H. G. Bungenberg de Jong-Leiden (Protoplasmatologia, Band I, Teil 2). 162 Seiten mit 159 Abbildungen (Wien 1956, Springer-Verlag). Preis: brosch. DM 52,—.

In diesem Teil des Handbuches sollen die Lebenserscheinungen des Protoplasmas auf kolloide Gesetzmäßigkeiten zurückgeführt werden. So beginnen die Verf., von denen Bungenberg de Jong sich als Begründer des Begriffes der „Koazervation“ wie als erfolgreicher Bearbeiter vieler kolloidchemischer Schriften einen Namen gemacht hat, in den ersten acht Kapiteln, die Kolloidik der im Protoplasma gefundenen Systeme des Sols, des Koazervats und des Gels ganz ohne Rücksicht auf die Zellmorphologie allein auf kinetische Einheiten kolloider Dimension zu gründen. Nach den beiden einleitenden Kapiteln, die sich mit der Klassifikation

der gemischten Kolloidsysteme befassen, werden in je einem weiteren Kapitel die sogen. Assoziationskolloide charakterisiert und ihr visko-elastisches Verhalten eingehend untersucht. Je ein weiterer Abschnitt handelt dann von Wechselwirkungen der verschiedensten aliphatischen, aromatischen und heterozyklischen Substanzen mit lipophilen Kolloidsystemen und von solchen zwischen Proteinen und langkettigen Elektrolyten. Hinsichtlich der Bindung zwischen Proteinen und Bindungsmitteln wird die Auffassung von K. G. A. Pankhurst (1949) vertreten. Ausführliche Beachtung finden die verschiedenen Koazervattypen und die lockernde Wirkung der Alkohole auf die Assoziation von Gelatine und Netzmitteln. Ist bis soweit immer nur anhangsweise zu den einzelnen Abschnitten auf biologische Probleme, wie Agglutination des Blutes, Antigen-Antikörperbeziehungen, visko-elastisches Verhalten etwa der Phosphatide,

Permeabilität der Grenzschichten, lipide Doppelschichten usw., eingegangen worden, so tritt beim (vorletzten) Kapitel über die morphologischen Membranen, für welche siebentypen unterschieden werden, die *biologische* Anwendung der Erfahrungen an Kolloidmodellen mehr in den Vordergrund, um im Schlußabschnitt in tiefeschürfende Bemerkungen zur Kolloidchemie des Plasmas auszumünden. Dabei werden zusammenfassend nochmals *kolloidmorphologisch* die Wirkung elektrischer Felder auf Koazervatkomplexe, das Verhalten membranumschlossener Kolloidsysteme und die Vorgänge bei Neutralrotfärbung (als Muster) diskutiert, die leptonische Struktur des Cytoplasmas unter spezieller Bezugnahme auf die behandelten Fragen dargelegt, wobei als grundlegende Strukturelemente die Phosphatide den Proteinen vorgezogen werden, und die hauptsächliche Ursache von Plasmabewegungen in Veränderungen der Oberflächenspannung gesucht. Die Literatur, jeweils den einzelnen Kapiteln nachgestellt, ermöglicht dem Benutzer, die knapp, aber klar gefaßte Übersicht des Gebietes in jeder gewünschten Richtung und Weite zu vertiefen. Bei dem Umfang des Handbuchbeitrages zu bedauern ist, daß ein Register der Sachgegenstände fehlt. Der Wert des in sauberer Ausstattung vom Verlag herausgebrachten Werkes liegt nicht zuletzt in den gründlich behandelten Modellversuchen, von denen aus dann Brücken zu den Kolloidphänomenen der Zelle und ihres Protoplasmas geschlagen werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Natural Plant Hydrocolloids (Natürliche Pflanzen-Hydrokolloide). (Advances in Chemistry Series No. 11) III, 103 Seiten mit 30 Abbildungen (Washington 1954, American Chemical Society). Ohne Preisangabe.

Dieser Bericht eines Symposions über den erwähnten Gegenstand, veranstaltet von den Divisions of Colloid Chemistry and Agricultural and Food Chemistry, befaßt sich mit den 13 Mitteilungen auf dem 122. Meeting der *American Chemical Society* in *Atlantic City* im Sept. 1952. Indem die Manuskripte aber bis in den Mai 1954 zur Ablieferung gelangten, ist auch die benutzte Literatur bis dahin aufgeführt. Zumeist werden Sammelreferate, teilweise auch kurze Originalmitteilungen gegeben; in den meisten Fällen sind Diskussionsbemerkungen hinzugetan worden. Einführende Bemerkungen begründen die Auswahl der behandelten Gegenstände, die gewiß am besten aus folgender Aufzählung ersichtlich werden. Berichten über Ca-Pektinate und über Faktoren bei der Pektinigelierung folgt eine kurze, aber inhaltreiche Besprechung des *Agar* seit 1943. Daran schließen sich Arbeiten über verschiedene *Gummi*, wie *Gummi arabicum*, *Karayagummi*, *Tragacanth*, *Cinamomopsis* und *Ceratonia-Gummi* und andere *Galactomannane* der Leguminosen, und nach einem weiteren Kapitel über Beobachtungen an Pektinen finden sich ein umfassendes Sammelreferat (fast 300 Literaturnummern!) über *Algin* und ein Abschnitt über *Alginate* englischer Brauntange und als Beschluß je eine Zusammenfassung über Extrakte von irischen Moosen und von Rotalgen. Alle vorgenannten Arbeiten wenden sich zugleich an Wissenschaftler und Technologen und sind mit den in großer Zahl wiedergegebenen Tabellen und Kurven von Kolloidmerkmalen der behandelten Substanzen eine Fundgrube für statistisches Material zum Vergleich bei eigenen Untersuchungen.

Da neben natürlichen auch synthetische Polymere diskutiert werden, ist der Kreis der Interessenten sehr weit gespannt, der Herausgeber *L. Stoloff* denkt dabei besonders an Kohlehydratchemiker, Nahrungstechnologen, Kosmetiker, Pharmazeuten und diverse industrielle Technologen, die alle an Natur und Verhalten der besprochenen Kolloide nicht vorübergehen können.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Proceedings of the International Congress on Catalysis, Philadelphia 1956 (Verhandlungen des Internationalen Katalyse-Kongresses Philadelphia 1956). Herausgegeben von *A. Farkas-Marcus Hook*, Penna. (Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. IX). XVIII, 847 Seiten mit 204 Abbildungen und 131 Tabellen (New York 1957, Academic Press, Inc.). Preis: geb. \$ 16.—.

Der neunte Band der „Advances in Catalysis“ ist ein in geschlossener Form gehaltener Bericht des International Congress on Catalysis, welcher im Sommer 1956 in Philadelphia, Pa., stattfand. Der Band enthält 83 selbständige wissenschaftliche Beiträge von 147 Autoren aus 12 Nationen. Die Berichtssprachen des Buches sind Englisch, Deutsch und Französisch.

Nach einer allgemeinen Einführung, die von *Hugh S. Taylor* („Some aspects of catalytic science“) und von *E. K. Rideal* („Heterogeneous catalysis: Milestones along the road“) stammt, werden die Originalbeiträge neuer wissenschaftlicher Arbeiten nach 5 Hauptthemen geordnet: 1. Chemie und Physik von Festkörper-Katalysatoren, 2. Homogene Katalyse und verwandte Erscheinungen, 3. Oberflächenchemie und ihre Beziehungen zur Katalyse, 4. Technik und Technologie der Katalyse und 5. Spezielle Fragen der Katalyse.

Zu 1: Anfangs widmen sich einige Arbeiten den sterischen und kinetischen Fragen bei Hydrierungs- und Austauschreaktionen an Metall- und Oxydkatalysatoren. Anschließend werden diejenigen speziellen physikalischen Eigenschaften behandelt, die für die Beschreibung der Kontakte und die Aufklärung katalytischer Vorgänge Bedeutung besitzen: Magnetismus, Elektronenspin-Resonanz, Differential-Thermoanalyse, Strahlung und Ionenbombardement, sowie Struktur- und Textureinflüsse. Diejenigen Arbeiten, die den Elektronenaustausch oder -übergang an der Katalysatoroberfläche in den Vordergrund der experimentellen Beweisführung stellen, sind gesondert zusammengefaßt.

Zu 2: Die homogene Katalyse steht gemessen am Umfang hinter der heterogenen weit zurück, zeichnet sich jedoch im wissenschaftlichen Gehalt durch einige ausgezeichnete theoretische Arbeiten aus. In den Berichten über Experimentalarbeiten werden die katalytische Wirkung von Metallionen in flüssiger Phase behandelt, einige reaktionskinetische Probleme der organischen Chemie vorgeführt und Vergleiche zur Biochemie gezogen. Auch die homogene Katalyse in der Gasphase kommt zur Sprache.

Zu 3: Entsprechend der für die heterogene Katalyse so bedeutungsvollen Oberflächeneigenschaften der Festkörper widmet sich der 3. Abschnitt ganz diesem Problem. Dabei gelangt die Mannigfaltigkeit der Untersuchungsmethoden und der notwendigen Fragestellungen zur vollen Geltung. Korrosion, Oxydation, thermische Dissoziation sowie Kinetik, Energetik und Selektivität der Chemi-

orption sind einige Stichworte aus der hier behandelten Problematik.

Zu 4: Technik und Technologie der Katalyse wird im weitesten Sinne aufgefaßt. Neben zahlreichen Neuerungen in technischen Prozessen werden häufig auch hier grundsätzliche Fragen der Katalyse behandelt. So finden sich in diesem (80 Seiten umfassenden Abschnitt Arbeiten über die Tracer-Technik und die Infrarot-Spektroskopie von Chemisorptionsschichten.

Zu 5: Dieser letzte Abschnitt mit speziellen Fragen der Katalyse hätte wohl ebensogut mit „Oberflächenbindungen“ betitelt werden können. Ausschließlich russische Forscher beschäftigen sich hier mit der heute so dringlichen Frage der Struktur katalytischer Zwischenzustände und deren chemischer Bindung.

Das vorliegende Buch erscheint dem Referenten in dreifacher Hinsicht erfreulich und bemerkenswert:

a) der jüngste Stand der Katalysatorforschung ist umfassend und an Hand der einzelnen aufgeworfenen oder gelösten Probleme vorbildlich in einem Buch zusammengefaßt.

b) die Bedeutung der bisher wohl größten und nachahmenswerten (für 1960 in Paris geplant) KatalysatorTagung kommt im vorliegenden Buch zur Geltung.

c) als reichhaltige Literaturquelle wird der 9. Band der *Advances in Catalysis* ebenso wie die vorhergehenden Bände jedem Katalysatoriker eine willkommene Stütze sein.

Nur derjenige Wissenschaftler, der bereits auf diesem Spezialgebiet bewandert ist, wird Freude und Nutzen in der Lektüre des Buches finden. Ein Außenstehender wird zunächst auf grundsätzlichere Werke (z. B. *Handbuch der Katalyse*, herausgegeben von G.-M. Schwab, Springer-Verlag Wien) zurückgreifen müssen, um die Voraussetzungen zum Verständnis dieses Buches mitzubringen. Die Heterogenität der aufeinanderfolgenden Probleme, das oft Fragmentarische und die heute noch nicht mögliche gedankliche Synthese auf diesem sich immer weiter ausdehnenden Gebiet erfordern vom Leser ganze Konzentration. Aber niemand, der über Katalyse arbeiten oder urteilen will, wird dieses Buch entbehren können.

Die Vorteile der „*Advances in Catalysis*“ sind bereits an anderer Stelle (*Kolloid-Z.* 147, 164, 1954) herausgestellt worden. Das braucht nicht wiederholt zu werden. Die Herausgeber sind heuer von ihrem sonst üblichen System, einzelne Teilgebiete geschlossen und übersichtsmäßig wiederzugeben, abgewichen. Ihnen kam der International Congress on Catalysis zu Hilfe. Man kann sie beglückwünschen, daß sie diese Chance nutzten.

J. Block (München)

Lehrbuch der Elektrochemie. Von G. Kortüm. Tübingen. 2. Auflage. XIX, 564 Seiten mit 151 Abbildungen und 69 Tabellen (Weinheim 1957, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 35,80.

Die neue 2. Auflage des bekannten Lehrbuches der Elektrochemie von Kortüm ist gegenüber der 1. Auflage und der durch Bockris erweiterten englischen Fassung wesentlich verändert worden. Hierbei ist die Aufteilung des recht umfangreichen, ständig wachsenden Stoffes im wesentlichen beibehalten worden. Nach einem einführenden Kapitel über Definitionen und Grundgesetze werden die thermodynamischen Grundlagen behandelt, die vollständig neu mit zahlreichen Erweiterungen ab-

gefaßt wurden. Der folgende Inhalt unterteilt sich wie bisher in die beiden großen Abschnitte, die Behandlung der Elektrolytlösungen und die der Potentialdifferenzen an den Phasengrenzen. Das üblicherweise nicht zur Elektrochemie gehörende Kapitel über die Gasentladungen wurde fortgelassen. Um das Buch infolge des Anschwellens des Materials durch die moderne schnelle Entwicklung nicht zu umfangreich werden zu lassen, wurden auch die in die englische Fassung aufgenommenen Kapitel über die experimentellen Methoden und die Tabellen der elektrochemischen Daten wieder gestrichen. Durch die gesonderte, erweiterte Zusammenfassung von Conway in den „*Electrochemical Data*“ und eine von H. Gerischer in Vorbereitung befindliche Abhandlung der experimentellen Methoden dürfte diese Streichung keine zu große Lücke reißen.

Alle Kapitel sind jedoch mehr oder weniger stark überarbeitet worden, so daß ein vollständig neues Lehrbuch entstanden ist, ohne daß hier auf alle Einzelheiten eingegangen werden kann. Neu aufgenommen wurde das Kapitel 6 „Assoziation und unvollständige Dissoziation starker Elektrolyte“. Besonders hervorzuheben ist noch die vollständige Neufassung des Kapitels 12 über die „Elektrische Polarisation und Kinetik von Elektrodenvorgängen“. Auf den etwa 100 Seiten dieses Kapitels sind die neueren Vorstellungen und Ergebnisse der Elektrodenkinetik berücksichtigt worden, wofür bereits seit einigen Jahren ein starkes Bedürfnis bestand. Nunmehr ist es möglich, den Studenten bezüglich dieser Vorgänge ein Lehrbuch empfehlen zu können, das in seiner Art in der Weltliteratur sonst nicht vorhanden ist. Auch das letzte umfangreiche Kapitel 13 über die „Anwendungen elektrochemischer Prozesse“, in dem die galvanischen Elemente, die analytischen Verfahren, die Galvanotechnik und die Korrosion gründlich abgehandelt werden, ist dem Werk neu eingefügt worden. Es dürfte nicht nur dem Wissenschaftler, sondern auch dem Praktiker der Industrie einen ausgezeichneten Überblick über die modernen theoretischen Zusammenhänge auf den genannten Gebieten geben.

Obwohl es sich hier um ein Lehrbuch handelt, wurden trotzdem von dem Verfasser die wichtigsten neueren Originalarbeiten zitiert, was einer Vertiefung in den Einzelgebieten recht förderlich sein dürfte und sehr zu begrüßen ist. Vielleicht ist hierbei die neuere sehr umfangreiche russische Literatur etwas zu kurz gekommen. Das Buch ist sowohl für den Anfänger auf elektrochemischem Gebiet wie auch für den Fortgeschrittenen hervorragend geeignet. Obwohl immer von den Grundlagen ausgegangen wird, sollte jedoch der Leser schon gewisse Kenntnisse auf physikalischem und chemischem Gebiet besitzen. Das Werk sei aber nicht nur zum Gebrauch auf der Hochschule und in der Grundlagenforschung empfohlen, sondern auch ganz besonders dem in der Praxis arbeitenden Industriefachmann. Hierbei darf der Praktiker jedoch sich nicht daran stoßen, daß er aus dem Buche bevorzugt nur die so sehr benötigten elektrochemischen Grundlagen entnehmen kann, die aber gerade die dringend erforderliche Modernisierung der elektrochemischen Anschauungen sehr fördern werden.

Dem Verfasser sei gedankt, daß er sich der großen Mühe unterzogen hat, dieses Lehrbuch so wesentlich umzugestalten und auf den neuesten Stand der Forschung zu bringen. Es ist zu hoffen, daß diese neue Fassung auch einer englischen Neu-

auflage als Grundlage dienen möge. Eine weite Verbreitung auch im Auslande, eventuell in übersetzter Form, sei dem Buch sehr gewünscht.

K. Vetter (Berlin)

Physik und Chemie der Grenzflächen, Band 1: Die Phänomene im Allgemeinen. Von K. L. Wolf-Kirchheimbolanden. VI, 262 Seiten mit 105 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 36,—.

Seit der „Kapillarchemie“ von *Freundlich* und dem umfangreichen Abschnitt über Grenzflächenerscheinungen im Lehrbuch der Chemischen Physik von *Eucken* gibt es in deutscher Sprache keine Darstellung dieses Gebietes. Der Verfasser kommt daher einem dringenden Bedürfnis entgegen, zumal dieses Forschungsgebiet in den angelsächsischen Ländern intensiver als bei uns bearbeitet wird und seit *Adams* „Physics and Chemistry of Surfaces“ auch eine neuere (1954) Monographie von *Harkins* vorliegt.

Der vorliegende erste Band behandelt die allgemeinen Phänomene an Grenzflächen, während ein zweiter, spezieller Teil sich mit den Erscheinungen der Adsorption, den elektrischen Grenzflächenphänomenen, den Stoff- und Energietransportvorgängen u. a. befassen wird. Da es in der Absicht des Verfassers liegt, sich auf das Prinzipielle der Erscheinungen zu beschränken, wurden zwei umfangreiche und weitgehend selbständige Gebiete aus der Darstellung ausgeklammert: die eigentliche Kolloidchemie und die heterogene Katalyse.

Die morphologische und molekular-physikalische Betrachtungsweise des Autors gibt dem vorliegenden Band seine persönliche Note und damit seinen besonderen Wert. Hervorgehoben sei die eingehende Behandlung der Oberflächen- und Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten, zu deren Untersuchung der Verfasser selbst zahlreiche Arbeiten beigetragen hat. So wird der Leser die ausführliche Besprechung der Meßmethoden und die kritischen Zusammenstellungen von Meßwerten sehr nützlich, die Erörterungen der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung vom Standpunkt der Assoziations- und Orientierungseffekte besonders aufschlußreich und anregend finden. Auch die Abschnitte über Spreitungs- und Benetzungserscheinungen verraten die Erfahrungheit des Verfassers auf diesen Gebieten, wobei der Leser von den feststehenden Tatsachen bis an die noch offenen Probleme herangeführt wird.

Bei den Festkörpern wird unter Hinweis auch auf neuere Literatur der Unterschied zwischen „elastischer“ Oberflächenspannung und Oberflächenarbeit hervorgehoben. Man ist daher hinsichtlich der Bezeichnungweise in einer mißlichen Lage und würde wohl den Ausdruck Oberflächenspannung bei festen Stoffen am besten vermeiden, wenn es sich um die freie Oberflächenenergie bzw. -enthalpie handelt. Auf die Berechnung von Oberflächenenergien wird nur insoweit eingegangen, als sie mit Hilfe geometrischer Überlegungen aus Verdampfungs- bzw. Sublimationswärmen abgeschätzt oder auf Grund elektrostatischer Ansätze berechnet werden können. Eine Übersicht über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Oberflächengröße von festen Stoffen hat der Verfasser offenbar erst im zweiten Teil nach Besprechung der Adsorptionserscheinungen vorgesehen.

Grenzflächenerscheinungen sind auf den mannigfaltigsten Gebieten von Bedeutung, so daß das Buch nicht nur für den Chemiker und Physiker,

sondern auch besonders für den Biologen und Physiologen von Interesse ist. Obwohl der Verfasser sich bewußt auf das Prinzipielle der Erscheinungen beschränkt, wird gerade auch der Praktiker, der Kolloidchemiker und Verfahrenstechniker mit Gewinn zu diesem Buch greifen, um sich über die Grundlagen seines speziellen Problems zu informieren. Der grammatikalisch feinsinnige Stil des Verfassers wird ausländischen Lesern das Buch allerdings nicht ganz mühelos zugänglich machen. Die Ausstattung, insbesondere die Wiedergabe der Abbildungen ist von der vom Springer-Verlag gewohnten Qualität. Wir dürfen erwartungsvoll auf das baldige Erscheinen des zweiten Bandes hoffen.

R. A. W. Haul (Bonn)

Qualitative Schnellanalyse nach Charlot, Bézier, Gauguin und Odekerken. Bearbeitet von A. Schleicher-Aachen. VI, 90 Seiten mit 5 Abbildungen (Berlin 1956, Walter de Gruyter & Co.). Preis: geb. DM 7,80.

Die erste Auflage dieser Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse durch Einzelnachweise im Mikromaßstab wurde vor einiger Zeit hier bereits besprochen. Inzwischen wurde eine Neuauflage notwendig. Hierin zeigt sich das große Interesse, das einer Weiterentwicklung der qualitativen Analyseverfahren entgegengebracht wird. Die neue Auflage ist um 8 Seiten umfangreicher geworden. Zwar ist die Auswahl der 35 Kationen und 23 Anionen, für die Nachweisreaktionen gegeben werden, gegenüber der ersten Auflage nicht erweitert worden, doch konnten an vielen Stellen Verbesserungen eingefügt werden. Vor allem gelingt es durch Anwendung der modernen Komplexbildungsmittel namentlich, auch die Erdalkali- und Alkalimetalle ohne vorhergehende Gruppentrennung ebenfalls in einzelnen Probetropfen nebeneinander nachzuweisen. Die Sicherheit der analytischen Arbeit wird erhöht durch neu aufgenommene Hinweise auf gemeinsame Fällungsreaktionen für jeweils eine ganze Gruppe von Ionen. Hierdurch wird ein bisher bestehender Nachteil der von *Charlot* vorgeschlagenen Arbeitsweise, daß für viele Ionen vorerst nur eine spezifische Reaktion angegeben werden kann, wesentlich abgeschwächt. Allerdings möchte der Referent grade an dieser Stelle hervorheben, daß Schulung und Erfahrung in der klassischen qualitativen Analyse notwendig ist, wenn die, meist einige Vortrennungen erfordernden, Nachweisreaktionen der vorliegenden Anleitung zu sicheren Ergebnissen führen sollen. Ferner ist auch heute wohl noch nicht entschieden, ob der vorliegende oder ein anderer der zahlreichen Versuche zur Vereinfachung und Beschleunigung der qualitativen Analyse mit chemischen Mitteln, insgesamt gesehen, der zweckmäßigste ist. Sicher ist aber, daß die neue Auflage des *Charlot-Schleicher* die stärkste Beachtung aller verdient, die qualitativ-analytische Arbeiten durchzuführen haben.

C. Mahr (Marburg/Lahn)

Halbleiterphysik, Folge 1. (Physikalische Abhandlungen aus der Sowjetunion.) 60 Seiten mit 28 Abbildungen (Leipzig 1956, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig). Preis: kart. DM 7,50.

Es gab einmal eine Zeit, da man Originalabhandlungen aus Forschungsstätten der Sowjetunion in deutscher Sprache lesen konnte. Die älteren Festkörperphysiker wenigstens werden neben einigen Jahrgängen der Zeitschrift für Physik vor allem

Die „Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion“ in guter Erinnerung haben, und sie wußten — schon vor dem Sputnik —, daß „hinter den Bergen auch Leute wohnen“. Sie sind deshalb Herausgeber, Redakteur, Übersetzer und Verleger sehr dankbar für die vorliegende Übersetzung ausgewählter Abhandlungen. Der Referent kann nicht beurteilen, ob der Auswählende eine glückliche Hand hatte oder nicht; aber er möchte es vermuten, da er betätigen kann, daß jede einzelne der Arbeiten sehr interessant ist. Der Inhalt:

A. A. Schatalow, Über die photomechanischen Umwandlung der F-Zentren in KCl-Kristallen bei hohen Temperaturen.

L. M. Schamowski und L. M. Rodionowa, Interkristalline Schichten in Alkalihalogenideinkristallen und einige ihrer Eigenschaften.

K. I. Narbut, Röntgenabsorptionsspektren des Zinks in den Molekülen ZnCl_2 , ZnBr_2 und ZnS .

A. J. Glauberman und A. F. Lubtschenko, Zur Theorie der dielektrischen Eigenschaften von Barium-Titanat in stationären Feldern.

I. N. Beljajew, N. S. Nowossilzew, J. G. Fessenko und A. L. Chodakow, Dielektrische Eigenschaften und optische Anomalien von BaTiO_3 -Einkristallen.

A. R. Schulman und A. P. Rumjanzew, Thermoelektronenemission dünner Schichten von Thoriumoxyd und Thorium auf Molybdän.

N. A. Tolstoi und N. N. Tkatschuk, Die Abklingzeit der Lumineszenz von Kupferoxydul und ihre Temperaturabhängigkeit.

G. A. Kurow, Elektrischer Widerstand und optische Durchlässigkeit von Schichten der Legierungen Mg-Sb, Mg-Bi, Mg-Sn.

G. A. Kurow und S. G. Pinsker, Elektronographische Untersuchung dünner Schichten der Legierungen Mg-Sb, Mg-Bi, Mg-Sn.

Der Referent glaubt, daß gleich ihm viele Fachgenossen begierig die nächste Folge erwarten werden.

P. Brauer (Freiburg i. Br.)

Gerbereichemie und Gerbereitechnologie. Von F. Stather-Freiberg/Sa. 3. Auflage. XXVI, 948 Seiten mit 239 Abbildungen und 9 Tabellen (Berlin 1957, Akademie Verlag). Preis: geb. DM 88,—.

Das 1948 zum ersten Mal erschienene Buch erhebt nun schon seine dritte, erweiterte und verbesserte Auflage. Wie der Verfasser selbst schon in seinem Vorwort feststellen kann, hat das Buch sich nach dem Urteil der Fachleute in der Literatur der Gerbereichemie und -technik einen führenden Platz erringen können, und es ist deshalb besonders begrüßenswert, wenn in seinen gründlich überarbeiteten Neuauflagen immer wieder die Wiedergabe des neuesten Standes der wissenschaftlichen Grundlagenforschung und die Fortschritte der Technik ihren Niederschlag finden. In der wohl durchdachten und übersichtlichen Aufteilung des gesamten Stoffgebietes hat sich nichts geändert, aber fast jede Seite des Werkes erfährt irgendwie eine Ergänzung ihres Textes. Dabei sind, der Entwicklung der letzten Jahre entsprechend, die Kapitel über die Lederzurichtung und die Zurichtung und Veredlung von Rauchwaren, ebenso wie das erste Kapitel über die Rohhaut, ihren chemischen und physikalischen Aufbau und ihre Behandlung besonders erweitert worden. Es wäre vielleicht wün-

schenswert, hier dem Abschnitt über die elektronenmikroskopische Untersuchung der Kollagenfaser und über die Erkenntnisse der strukturellen Erforschung des Kollagens einen breiteren Raum einzuräumen, da gerade die hierbei gewonnenen Ergebnisse vielleicht einen tieferen Einblick in die ganzen Vorgänge der Lederbildung und das Verhalten der Kollagenfasern bei den verschiedenen Stufen des Herstellungsprozesses von Leder geben können. Im Kapitel über die synthetischen Gerbstoffe finden die in den letzten Jahren erarbeiteten Fortschritte ihre entsprechende Würdigung. Die ganze Aufmachung des Buches und das ganz besonders die der Abbildungen, deren Zahl vor allem an histologischen Querschnittsdarstellungen erfreulich vermehrt werden konnte, sind ganz wesentlich verbessert worden. Die Zusammenfassung der handelsmäßigen Spezialprodukte für die Lederherstellung und Pelzzurichtung in alphabetischer Reihenfolge unter jeweiliger Angabe der Hersteller und kurzer Beschreibung werden ebenso wie die schon in den früheren Auflagen enthaltene Zusammenstellung der wesentlichsten Literatur vielen Benutzern des Buches sehr erwünscht sein. Es liegt z. T. in der Entwicklung der Gerbereichemie und -technik, daß, soll das Buch auch weiterhin zeitgemäß auf der bestehenden Höhe bleiben, wieder eine Neuauflage erscheinen wird. Es wäre dabei wünschenswert, wenn das Werk nicht im gleichen Ausmaß weiter an Umfang zunehmen würde, damit sein Charakter als wertvolles Zwischenglied zwischen kürzeren Einführungen und dem oft allzu umfangreichen Handbuch nicht verloren geht. Man wird daran denken müssen, den Text teilweise noch straffer zusammenzuziehen, ohne von den bisher vollzählig gebrachten Tatsachen und Anschauungen Wesentliches wegzulassen, damit die Einfügung neuer Dinge auch ohne Vergrößerung des Umfangs des Buches möglich ist; eine schwierige, aber sicher dankbare Aufgabe.

P. Stadler (München)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Fromherz, H.-Schwyz und A. King-London: **Englische und deutsche Fachausdrücke.** 3. Auflage. XV, 361 Seiten (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 15,60.

Hodgman, Ch. D.-Cleveland/Ohio (Herausgeber): **Handbook of Chemistry and Physics.** 39th edition. 3212 Seiten (Cleveland/Ohio 1957, Chemical Rubber Publishing Co.). Preis: geb. DM 53,—.

Lüdecke, C.-Dervio (Herausgeber): **Taschenbuch für die Wachindustrie.** 4. Auflage. 718 Seiten mit 3 Abbildungen und 87 Tabellen (Stuttgart 1958, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH.). Preis: geb. DM 48,—.

Oburger, W.-Wien: **Die Isolierstoffe in der Elektrotechnik.** VII, 542 Seiten mit 356 Abbildungen und 3 Tafeln (Wien 1957, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 110,—.

Oehme, F.-Weilheim/Obb.: **Dielektrische Meßmethoden zur quantitativen Analyse und für chemische Strukturbestimmungen** (Monographien zu Angewandte Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik Nr. 70) 134 Seiten mit 78 Abbildungen und 16 Tabellen (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 15,80.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Dognon, A. u. P. Suquet. Der Faktor der diffusen Reflexion von Suspensionen gefärbter Partikeln. (J. Chim. Phys. **54**, 815–821, 1957.)

An Suspensionen großer, selektive Absorption zeigender Partikeln wurde der Faktor der diffusen Reflexion vom Experiment und von der Theorie her untersucht. Der Einfluß der Konzentration und Dicke der Teilchen sowie deren Absorptionskoeffizient, außerdem die Variation der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes, die chemische Modifikation und die Rolle der Aggregation der Teilchen werden am Hämoglobin überprüft. Der theoretische Teil bringt die Behandlung der gleichen Fragen mit Hilfe der *Schusterschen* Theorie, die über die *Langevinsche* Gleichung führend eine gute rechnerische Interpretation des Gegenstandes gestattet.

A. Kreckel (Frankfurt a. M.)

Hearle, J. W. S. (College of Technology, University of Manchester, Manchester, England). Thermodynamische Zusammenhänge zwischen Spannungen, Deformationen und Gleichgewichtswassergehalt. (Text. Res. J. **27**, 940–945, 1957.)

Die Ergebnisse werden nur in Form von Differentialgleichungen niedergelegt. Sie betreffen vor allem die Änderung der Faser- und Garnlängen mit dem Dampfdruck bei konstanter Spannung bzw. die Änderung des Gleichgewichtswassergehaltes mit der an die Faser angelegten mechanischen Spannung bei konstantem Dampfdruck. Da die Ableitungen nur für reversible Vorgänge gültig sind, können sie nicht zur Deutung von Hysteres-Erscheinungen benutzt werden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Bhatnagar, H. L., A. B. Biswas u. M. K. Gharpurey (National Chem. Lab., Poona 8, Indien). Viskosität verdünnter Lösungen langkettiger Makromoleküle. (J. chem. Phys. **28**, 88–90, 1958.)

Ein Ausdruck für die relative Viskosität η_r in verdünnten Lösungen langkettiger Makromoleküle wird aus der „Theorie der Geschwindigkeitsprozesse“ und in Erweiterung der Überlegungen von *F. Eirich* u. *J. Riseman* (J. Polymer Sci. **4**, 417, 1949) abgeleitet, wobei ein „Äquivalent-Kugel“-Modell verwendet wird, das η_r mit einer Reihe von Parametern, wie Scherkraft, absolute Temperatur und Volumenanteil der polymeren Substanz verknüpft. Für den Grenzfall des Fortfalls von Scherung fand man eine Beziehung zwischen den Konstanten von *Flory* ($= \Phi$) und *Huggins* ($= K''$). Einige wichtige Anwendungen der abgeleiteten Gleichungen werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lindgren, E. R. (Inst. of Technol. [KTH], Div. of Mechanics II, Hydraulics Lab., Stockholm, Schweden). Der Umklapp-Prozeß und andere Erscheinungen beim viskosen Fließen. (Arkiv för Fysik **12**, Nr. 1, 1–169, 1957.)

Zusammenfassender Bericht über die seitens des Verfassers ab 1951 an Bentonitsolen und destilliertem Wasser durch Messung von Strömungsdoppelbrechung und Druckgefälle durchgeführten

Untersuchungen über den Umklapp-Prozeß und andere, beim viskosen Fließen auftretende Erscheinungen. Als besonders wesentlich werden die Einflüsse seitens der Röhrenwand erkannt, außerdem erscheint die Definition der „kritischen“ *Reynolds-Zahl* durch einen plötzlichen Anstieg des Druckgefälles unberechtigt, da dieses beim Übergang vom laminaren zum turbulenten Fließen tatsächlich kontinuierlich zunimmt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

Tanford, Ch. (Sterling Chem. Lab. Yale Univ. USA). Theorie der Titrationskurven von Proteinen. II. Berechnungen einfacher Modelle bei niedrigen Ionenstärken. (J. Am. Chem. Soc. **79**, 5340–5347, 1957.)

Mit Hilfe der im ersten Teil der Arbeit erhaltenen Ergebnisse werden Titrationskurven für einfache Proteinmodelle berechnet. Es gelang nur dann zu mit der experimentellen Praxis übereinstimmenden Titrationskurven zu kommen, wenn man den Sitz der Ladungen etwa $1 \text{ \AA}$ unter die Grenzfläche des Proteins verlegt. Doch können auch bei der Annahme eines solchen Modells noch erhebliche Variationen durch die verschiedene relative Verteilung der Ladungen untereinander entstehen. Daraus wird geschlossen, daß die meisten Anomalien der experimentellen Titrationskurven auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruhen sollten.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Schuurmans, H. J. L. u. J. J. Hermans (Lab. Anorg. u. Phys. Chemie, Univers. Leiden). Mischungswärmen im System Polyvinylacetat-Toluol. (J. Phys. Chem. **61**, 1496–1500, 1957.)

Durch Messungen der Mischungswärme von hochpolymeren Lösungen ist es möglich, zu entscheiden, ob die Ausdrücke für den 2. Virialkoeffizienten, die von verschiedenen Autoren abgeleitet worden sind, die Verhältnisse mehr oder weniger gut wiedergeben. Die Verfasser haben in einem sehr empfindlichen Differentialkalorimeter Mischungswärmen bei großen Verdünnungen gemessen. Sie fanden eine Linearität der Beziehung zwischen der Mischungswärme und dem Quadrat des Volumenbruchs. Daraus berechnete Werte für *B* zeigten, daß die *Flory-Hugginsche* Theorie zu hohe Werte lieferte. Bessere Übereinstimmung ergab sich mit den Theorien von *Miller-Guggenheim*, *Stavermann*, *Longuet-Higgins* und *Prigogine*.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Biancheria, A. u. G. Kegeles (Dept. of Chem., Clark Univ. Worcester, Mass.). Diffusionsmessungen in wäßrigen Lösungen verschiedener Viskosität. (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5908–5912, 1957.)

Die Diffusion von 0,5%igem Glycolamid oder Acetamid wurde mit Hilfe der *Gouy-Methode* in verschiedenen wäßrigen Lösungen untersucht, deren Viskosität durch Zusatz einer 3. Komponente erhöht worden war. Zweck der Untersuchungen war festzustellen, wie weit die *Stokes-Einstein-Beziehung* in diskontinuierlichen Medien anwendbar ist. Abweichungen vom idealen Verhalten bei der Diffusion wurden untersucht, um sicherzu-

tellen, daß keine Wechselwirkungen zwischen diffundierenden und nichtdiffundierenden gelösten Stoffen stattfinden. Es ergab sich, daß das Dekrement des Diffusionskoeffizienten bei konstantem Inkrement der Viskosität von der Natur der 3. Komponente abhängt. Alle Diffusionsdaten konnten durch Einbeziehung der Volumfraktion der 3. Komponente erklärt werden.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Flory, P. J. (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA) u. A. M. Bueche (Res. Lab., General Electric Company, Schenectady, N. Y., USA). **Theorie der Lichtstreuung durch Lösungen von Polymeren.** (J. Polymer Sci. 27, 219–229, 1958.)

Der intermolekulare Beitrag zur Lichtstreuung in polymeren Lösungen wurde nach dem Modell der geglätteten Gaußschen Kugel berechnet. Bei Kombination der Ergebnisse mit dem gewöhnlichen Ausdruck für die individuelle Molekelstreuung erhält man folgenden Ausdruck für die Lichtstreuung:

$$\frac{kc}{I} = 1/MP(\Theta) + 2Q(\Theta)A_2c + \dots$$

Der 3. Virialkoeffizient wird ebenfalls formuliert. Der winkelabhängige Faktor $Q(\Theta)$ fällt bei höheren Winkeln beträchtlich unter 1, wenn große Teilchen in guten Lösungsmitteln vorliegen. Die Berechnung von $Q(\Theta)$ aus der Theorie wird gezeigt. Wird dieser Faktor durch 1 ersetzt, so kann dies in vielen Fällen zu erheblichen Fehlern führen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lifson, S. (Weizmann Inst. of Sci., Rehovot, Israel), B. Kaufman (New York Univ., New York, N. Y., USA) u. H. Lifson. **Wechselwirkungen mit Nachbarn und symmetrische Eigenschaften von Polyelektrolyten.** (J. chem. Phys. 27, 1356–1362, 1957.)

Die große Verteilungsfunktion für Polyelektrolytmolekeln, die als lineare Ketten betrachtet werden, wird hinsichtlich bestimmter Symmetrieeigenschaften dieser Systeme untersucht. Ionisationsgrad und Pufferkapazität sind symmetrisch zum Punkte der Halbneutralisation. Gleichungen für pH -Wert, Ionisationsgrad und Pufferkapazität werden explizit für ein Modell abgeleitet, in dem nur Wechselwirkungen zwischen Nachbarn 1. und 2. Ordnung in Erscheinung treten. Die Ergebnisse werden mit denen der Theorie der Erstnachbarwechselwirkungen verglichen und Kurven für Titration und Pufferkapazität angegeben. Die in letzteren auftretenden Extremstellen werden diskutiert. Man findet, daß die Form der Kurven für die Pufferkapazität Aufklärung über die Größenordnung der nicht-vernachlässigbaren Wechselwirkungen gibt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tanford, Ch. u. J. G. Kirkwood (Sterling Chem. Lab. Yale Univ. USA). **Theorie der Titrationskurven von Proteinen. I. Allgemeine Gleichungen für undurchdringliche Kugeln.** (J. Am. Chem. Soc. 79, 5333–5339, 1957.)

Im Gegensatz zu den Berechnungen, die eine kontinuierliche Ladungsverteilung auf der Oberfläche von Proteinmolekülen angenommen hatten, wird eine Theorie entwickelt, in der die Ladungen des Proteins als diskrete Einheiten betrachtet werden, die an bestimmten Stellen fixiert sind. All-

gemeine hieraus abgeleitete Gleichungen erlauben die Berechnung der Titrationskurve als Funktion der Plazierung der ionisierbaren Stellen und ihrer individuellen Eigenschaften. Die besonderen Eigenschaften des gesamten Proteins sollten demnach stark von der Lage der ionisierbaren Gruppen relativ zur Grenzfläche des Proteins abhängig sein.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Keilin, D. u. E. F. Hartree (Molteno Inst., Univ. of Cambridge, England). **Spektrophotometrische Untersuchung von Suspensionen pigmentierter Partikel.** (Biochim. Biophys. Acta, 27, 173–184, 1958.)

Es wird eine Methode beschrieben, die es gestattet, den Streulichtanteil in spektrophotometrischen Kurven von Suspensionen pigmentierter Partikel zu eliminieren. Zu diesem Zwecke wurde eine Serie von Absorptionskurven mit verschiedenen Abständen der Küvette von der Photozelle aufgenommen und auf den Abstand Null extrapoliert. Bei Suspensionen von roten Blutkörperchen standen die korrigierten Kurven in quantitativer Übereinstimmung mit den Kurven für Oxyhämoglobinslösungen, die durch Lyse der Zellsuspensionen gewonnen worden waren. Versuche mit dem Cytochromsystem aus Herzmuskel ergaben eine korrigierte Kurve, die mit annehmbarer Genauigkeit mit einer Kurve übereinstimmte, die auf Grund der Konzentrationen und der spektralen Eigenschaften der Cytochromkomponenten berechnet worden war.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Lindgren, P.-H. (Inst. of Phys. Chem., Univ. of Uppsala, Schweden). **Einige Bemerkungen zur Intensitätsverteilung längs der Röntgenstrahleninterferenzkreise für einige einfache Typen der Orientierung in polykristallinen Präparaten.** (Arkiv för Kemi, 12, 9–32, 1958.)

Die Orientierung in einer Probe und die Intensitätsverteilung längs der Röntgenstrahleninterferenzkreise von faserartig oder einfach spiralförmig orientierten Präparaten wird im Zusammenhang mit den Häufigkeitsfunktionen für die Verteilung der Kristallitpositionen innerhalb der orientierten Proben diskutiert. Weiter wird eine Methode zur Ermittlung der Häufigkeitsfunktionen aus experimentell bestimmten Intensitätsverteilungen vorgeschlagen. Numerische Werte für einige Beispiele von Häufigkeitsfunktionen wurden berechnet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Carpenter, D. K. u. W. R. Krigbaum (Dept. of Chem., Duke Univ., Durham, N. C., USA). **Theorie verdünnter Lösungen von Hochpolymeren.** (J. chem. Phys. 28, 513–514, 1958.)

Die Theorie von Flory-Krigbaum (J. chem. Phys. 18, 1086, 1950) vermag die experimentellen Beobachtungen nur qualitativ zu beschreiben, das gleiche gilt von der von Ishihara und Koyama (J. chem. Phys. 25, 712, 1956) entwickelten verbesserten Form. Die hier gegebene vergleichende Diskussion zeigt, daß sich nach beiden Theorien eine viel zu niedrige Anzahl der Kontaktstellen zwischen den Kettensegmenten ergibt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Helferich, F. u. M. S. Plesset (Cal. Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). **Kinetik des Ionenaustausches. Ein nichtlineares Diffusionsproblem.** (J. chem. Phys. 28, 418–424, 1958.)

Für solche Ionenaustauschprozesse, die durch Teilchendiffusion bedingt sind, wurden die idealen

kinetischen Grenzesetze berechnet für den Fall der Beteiligung von Ionen mit unterschiedlichen Beweglichkeiten zwischen Ionenaustauscherperlen homogener Größe in gut durchgeführten Lösungen. Die Berechnungen gehen von den nichtlinearen Gleichungen nach *Nernst-Planck* für die Ionenbewegung aus, wobei der Einfluß elektrischer Kräfte (Diffusionspotential) innerhalb des Systemes Berücksichtigung findet. Zahlenwerte für Gegenionen gleicher Valenz bei 6 verschiedenen Verhältnissen der Beweglichkeiten werden angegeben. In die Näherung geht die bekannte Lösung des entsprechenden linearen Problems als Grenzfall ein. Eine explizite empirische Formel wird angegeben, die die numerischen Ergebnisse annähernd befriedigt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Aranow, R. H. u. L. Witten (RIAS, Inc., 7212 Bellona Avenue, Baltimore 1, Md., USA). **Theoretische Ableitung der Traubeschen Regel.** (J. chem. Phys. 28, 405–409, 1958.)

Eine theoretische Ableitung der *Traubeschen* Regel für die Oberflächenspannung verdünnter wäßriger Lösungen homologer Reihen von Verbindungen mit langen Ketten wird gegeben. Dabei ergibt sich, daß eine quantitative Interpretierung der Regel voraussetzt, daß die Kettenmolekeln in beliebiger Weise nach oben aus der Oberfläche herausragen und eingeschränkte Rotationen der CH_3 -Gruppen um jede C-C-Bindung möglich sind. Weiter wird festgestellt, daß die bekannten Argumente für die Annahme paralleler Lagen der Kettenmolekeln gegenüber der Oberfläche im Falle verdünnter Lösungen nicht stichhaltig sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Takemura, T. (Dept. of Appl. Sci., Fac. of Engg., Kyushu Univ., Kyushu, Japan). **Viskoelastische Eigenschaften konzentrierter Lösungen von Polymeren.** (J. Polymer Sci. 28, 185–193, 1958.)

Es wird gezeigt, daß man die Relaxationszeit-Spektren konzentrierter Lösungen von Polymeren aus der Theorie der Molekülstruktur unter Verwendung des Netzmodells erhält. In diesen Spektren drücken sich 2 Arten von Relaxationsmechanismen aus: a) die Arten der Schwingungen zwischen den Netzstrukturen und b) die von innerhalb der Ketten liegenden Molekeluntereinheiten. Diese werden für jeden Mechanismus unabhängig berechnet. Es ließ sich zeigen, daß die Abweichungen von der allgemeinen Kurve von *Ferry* durch Wechselwirkungen zwischen den Netzen bedingt sind. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist gut.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Donnet, J. B. u. C. Reitzer (École Supérieure de Chimie de Mulhouse, Mulhouse, Frankreich). **Über den Einfluß der Ladung der Partikel auf die Viskosität ihrer Suspensionen.** (J. Chim. Phys. 54, 694–699, 1957.)

Der Einfluß der Ladung der Partikel auf die Viskosität ihrer Suspensionen wurde an Kohlekügelchen untersucht, die ionisierbare Carboxyl- und Hydroxylgruppen trugen, deren Anzahl variiert wurde. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die Viskosität der Sole außerhalb des Bereichs der hydrodynamischen Wechselwirkungen nicht von ihrer Konzentration abhängt. Die Viskosität hängt ferner im Bereich zwischen 750 und 2260 Elementarladungen pro Partikel nicht von der Ladung pro Partikel ab. Beide Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den Prognosen der Theorie.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Rutgers, A. J. u. W. Rigole. **Ultraschwingungspotentiale in kolloidalen Lösungen, in Elektrolytlösungen und in reinen Flüssigkeiten.** (Trans. Far. Soc. 54, 139–143, 1958.)

Ultraschwingungspotentiale, deren Auftreten in Lösungen asymmetrischer Elektrolyte (Elektrolyte mit einem schweren und einem leichten Ion) von *Debye* 1933 vorhergesagt worden war, wurden in kolloidalen Lösungen und in Lösungen asymmetrischer Elektrolyte gemessen. Sie wurden aber auch in reinen Flüssigkeiten wie H_2O , D_2O , Methyl-, Äthyl-, Isopropylalkohol, Heptan und Nitrobenzol beobachtet. Sie liegen für H_2O und D_2O in der Größenordnung von 40 bis 60 μV und nehmen über die Alkohole zum Heptan und Nitrobenzol hin ab. Bei Benzol wurde der Wert Null gemessen. Vier mögliche Erklärungen werden diskutiert. Aber sie führen nicht zu einer alle Beobachtungen gleichzeitig deutenden Hypothese.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Feeney, R. E. u. N. Bennett (Dep. of Chiochem. and Nutrition, Univ. of Nebraska, Lincoln, Nebraska, USA). **Die Bildung von Liesegang-artigen Ringen durch Metallionen und chelat- oder komplexbildende Agentien.** (Nature 180, 979–980, 1957.)

Wie kürzlich berichtet (*Feeney, R. E., Peterson, I. und Sahinkaya, H.*, J. Bacteriol. 73, 284, 1957) entstehen Liesegang-artige Ringe, in denen Wachstum und Wachstumshemmung von Bakterien abwechseln, um Filterpapierscheibchen in gepipetm Agar-Medium, in dem ein chelatbildendes Agens gelöst ist, wenn auf das Filterpapier Metallionen gebracht werden. Die Zonen toxischer und nichttoxischer Mischungen der Komponenten sind dabei nur durch die als biologische Indikatoren wirkenden Mikroorganismen sichtbar. Neuerdings erhielten die Autoren sichtbare Ringe mit chemischen Wechselwirkungen durch Vergrößerung der Konzentration des komplexbildenden Agens und die Wahl einer Substanz mit optimalen chromogenen Eigenschaften, Löslichkeiten und Dissoziationsgraden ihrer Komplexe mit zwei verschiedenen Metallionen. Es wurden Dithizon und als Metalle Kupfer und Zink verwendet. Die Methode zur Demonstration des Phänomens wird beschrieben. Das Problem der theoretischen Deutung der Erscheinungen wird kurz gestreift.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

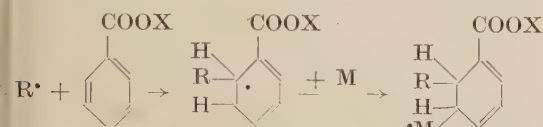
d) Organische Chemie

Hopff, H. u. H. Lüssi (Techn.-Chem. Lab. d. Eidg. Techn. Hochschule, Zürich). **Über die Vernetzung bei der Polymerisation von Vinylestern aromatischer Carbonsäuren.** (Makromol. Chemie 25, 103–118, 1957.)

Vinylbenzoat liefert bei der Polymerisation vernetzte Produkte. Wie frühere Bearbeiter zeigen konnten, nimmt der aromatische Kern an der Polymerisation teil. Die Verfasser haben nun versucht, Einblick in den Mechanismus der Vernetzung durch aromatische Vinylester und die Größenordnung der Reaktionsfähigkeit der aromatischen Kerne zu gewinnen. Sie haben aus Methylmethacrylat und den Vinylestern aromatischer Carbonsäuren Mischpolymerisate hergestellt und deren Quellungsgrad in Chloroform zur quantitativen Bestimmung der Vernetzungswirkung der aromatischen Vinyl-

ter herangezogen. Für das Verhältnis der Polymerisationsfähigkeit des Benzolkernes zu derjenigen einer Vinylestergruppe wurde der Wert $6 \cdot 10^{-3}$ ermittelt. Der Naphthalin-, der Thioaphthen- und der Cumaronkern besitzen eine einmal größere Polymerisationsfähigkeit als der Benzolkern. Noch reaktionsfähiger ist der Anthralkern, der aber gleichzeitig Inhibitorcharakter besitzt.

Für die Vernetzung von Polymerisaten durch aromatische Vinylester wird folgender Mechanismus diskutiert:



Wird das Monomer (M) nicht rasch genug angelagert, kann mit einem weiteren $R \cdot$ Kettenabbruch erfolgen.

A. Giller (Wiesbaden)

Laakso, T., M. u. D. D. Reynolds (Kodak Research Lab., Eastman Kodak Co., Rochester, New York). Die Kondensation von Bisurethanen und die Bildung von neuen Polymeren. (J. Amer. chem. Soc. **79**, 5717, 1957.)

Bisurethane des Typs $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}-\text{N}(\text{CH}_2)_n$ kondensieren bei höheren Temperaturen in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren mit sich selbst und bilden Polymere mit Harnstoff- und dimerisierten bzw. trimerisierten Isocyanateinheiten.

Bei der Polymerisation wird sowohl Äthanol als auch Diäthylcarbonat abgespalten. Letzteres entsteht durch inter- oder intramolekulare Reaktion. B. entsteht bei $n = 3$ Trimethylenharnstoff neben dem Polymeren.

Das Äthanol entsteht durch thermische Spaltung der Urethangruppen, die in Isocyanatgruppen übergehen.

$\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}-\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{N}=\text{C}=\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Die Struktur der Polymeren wird erörtert.

A. Giller (Wiesbaden)

Mora, P. T. und J. W. Wood (Lab. of Chem. Pharm., Nat. Cancer Institut, Nat. Institut of Health, Bethesda 14, MD. USA). Synthetische Polysaccharide. I. Polykondensation von Glukose. (J. Am. Chem. Soc. **80**, 685–692, 1958.)

α -D-Glukose wurde in Gegenwart von 0,164% Phosphorsäure im Vakuum bei 140–170° zu Polymeren mit hohem Molekulargewicht polykondensiert. Die Polymerisation wurde nach drei Verfahren durchgeführt:

1. Durch Schmelzen mittels Infrarotheizung („Infrarotmethode“).

2. In einer mit Tetramethylsulfon plastizierten Schmelze („Lösungsschmelzverfahren“).

3. In einem Zweistufenverfahren, wobei das in der ersten Stufe nach anfänglichem Schmelzen festgewordene Niedrigpolymere gepulvert und in einer zweiten Stufe nochmals einige Zeit erhitzt wurde.

Unter den angewandten, sorgfältig kontrollierten Bedingungen trat keine Zersetzung ein. Bei der

späteren Säurehydrolyse der Polymeren wurde ausschließlich Glukose zurückgewonnen.

Bei Verfahren nach 1. entstand teilweise ein unlösliches Gel, was darauf hinweist, daß sich auch nichtglukosidische Hydroxylgruppen an der Polykondensation beteiligt haben. Die nach der übrigen Verfahren hergestellten Polyglukosen waren vollständig wasserlöslich.

Untersucht wurde insbesondere der Einfluß der Temperatur und der Polymerisationsmethode auf das Reduktionsvermögen, die Viskosität, die optische Drehung, die Fällungseigenschaften der Polymeren durch Alkohol und den Prozentsatz des nicht dialysierbaren Polymeren.

Der Mechanismus der Polymerisation entspricht wahrscheinlich der A-R-Bf-I Polykondensation, d. h. das glukosidische Hydroxyl A reagiert nur mit einem nichtglukosidischen Hydroxyl eines zweiten Glukosemoleküls.

Zur Erklärung des Polykondensationsablaufes ziehen die Autoren die Vorgänge bei der Mutarotation heran. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dort die Bildung der offenen Aldehydform. Wenn, wie in der Schmelze, die Moleküle nahe genug beieinander sind, kann die Aldehydgruppe mit der Hydroxylgruppe eines anderen Glukosemoleküls reagieren.

A. Giller (Wiesbaden)

Mora, P. T., J. W. Wood, P. Maury und B. G. Young (Lab. of Chem. Pharm., Nat. Cancer Institut., Nat. Institutes of Health, Bethesda 14, MD. USA). Synthetische Polysaccharide. II. Fraktionierung von Polyglukosen. (J. Am. Chem. Soc. **70**, 693–699, 1958.)

Die Auswirkungen der drei verschiedenen Polymerisationsmethoden (vgl. vorstehendes Referat) auf die konfigurativen und makromolekularen Eigenschaften der stark verzweigten Polyglukosen wurde untersucht. Durch Fällung mit Alkohol ließen sich die polydispersen Substanzen nach Viskositäten, optischem Drehungsvermögen und dem Verzweigungsgrad fraktionieren.

Eine Auftrennung nach dem Molekulargewicht gelang nur bei den nach dem Lösungsschmelzverfahren hergestellten Produkten. Hier ergab sich Übereinstimmung zwischen dem osmotisch bestimmten und dem durch Bestimmung der reduzierenden Endgruppe errechneten Molekulargewicht. Jedes Molekül enthält danach eine reduzierende Endgruppe.

Die Verzweigung der Polymeren wurde mittels Perjodatoxydation untersucht. Bei Erhöhung der Polymerisationstemperatur wird auch der Verzweigungsgrad der Produkte erhöht.

A. Giller (Wiesbaden)

Michelson, A. M. (Arthur Guinness, Son & Co., Ltd., Chemist's Lab., St. James Gate, Dublin, Irland). Synthese von Ribonukleinsäure. (Nature **181**, 303–304, 1958.)

Die präparativen Wege zur Gewinnung von der natürlichen Ribonukleinsäure weitgehend analogen Produkten, wie Polyuridylsäure, Polyadenylsäure und verschiedenen Polyadenyluridylsäuren², werden beschrieben. Man gelangte ferner durch Reaktion eines Gemisches aus vier Mononukleotiden (nämlich Adenosin-2'(3')-phosphat, Guanosin-2'(3')-phosphat, Uridin-2'(3')-phosphat und Cytidin-2'(3')-phosphat) zu einer „synthetischen“ Ribonukleinsäure. Im Gegensatz zu den Naturprodukten findet man in den synthetischen Präparaten

nur etwa 50 bis 60% von 3'-5'-Internukleotidbindungen, während der Rest über die Positionen 2'-5' verknüpft ist. Die erreichten Kettenlängen liegen zwischen zwei und zehn Nukleotiden pro Molekel.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Wagman, J., E. Pollack u. E. J. Weneck (Chem. Corps., Fort Detrick, Frederick, Md., USA). **Charakteristische Elektrophoresediagramme von Bakterienextrakten.** (Arch. Biochem. Biophys. **73**, 161-170, 1958.)

Neutrale Extrakte von neun verschiedenen Arten von Mikroorganismen (acht Bakterien und eine Hefe) wurden elektrophoretisch untersucht. Die Zellen wurden durch Schütteln der Suspensionen mit Glaspasten zerstört, wodurch man Extrakte gewann, die eine starke Reproduzierbarkeit ihrer elektrophoretischen Analysenwerte zeigten. Man erhielt deutlich verschiedene Diagramme für die einzelnen Arten von Mikroorganismen, und selbst nahverwandte ließen sich an Hand ihrer elektrophoretischen Diagramme leicht unterscheiden. Die Unterschiede in den Infrarotabsorptionsspektren waren dagegen weniger charakteristisch. Auch war das elektrophoretische Verhalten stark empfindlich gegenüber Änderungen des Nährbodens.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Schneider, R. G. u. M. E. Haggard (Tissue Metabolism Research Lab., Univ. of Texas Medical Branch, Galveston, Tex., USA). **Eine neue Hämoglobinvvariante, die anomales elektrophoretisches Verhalten zeigt.** (Nature **180**, 1486-1487, 1957.)

Eine neue Hämoglobinvvariante (MTu) ließ sich im Blut (einer Negerin) nachweisen; diese Variante verhält sich bei Elektrophorese in flüssigem Medium völlig anders als bei Papierelektrophorese. In letzterem Falle ($p_H = 8,6$, $\mu = 0,05$) erfolgt Auftrennung in zwei nahezu gleichhäufige Komponenten, von denen die eine mit Hämoglobin A identisch erscheint, während die andere Hämoglobin L ziemlich ähnelt. Wird jedoch freie Elektrophorese in Kakodylatpuffer ($p_H = 6,2$ bis $6,9$, $\mu = 0,1$) durchgeführt, so wandert das MTu-Protein als einheitliche Komponente im Gegensatz zu einer Mischung aus A- und L-Hämoglobinen. Dieser Fall ist ein deutliches Beispiel dafür, daß bei der Interpretierung von Papierelektrophoresediagrammen besondere Vorsicht angebracht erscheint.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Spirin, A. S. u. A. N. Belo Zersky (A. N. Bakh Inst. of Biochem. u. Soil Biol. Dept., M. V. Lomonosov Moscow State Univ., Moskau, UdSSR). **Vergleich der Ribonukleinsäurezusammensetzung in verschiedenen Bakterienarten.** (Doklady Akademii Nauk SSR [Englisch Transl.] **113**, 91-92, 1957, 1958.)

Bei einer Reihe von Bakterienarten, bei denen die Zusammensetzung der Desoxyribonukleinsäure (= DNS) starke Unterschiede zeigte, fand man sehr ähnliche Nukleotidgehalte der Ribonukleinsäure (= RNS). Demnach scheint die Zusammensetzung beider Nukleinsäuren nicht direkt voneinander abhängig zu sein; außerdem spricht der Befund für eine ziemliche Unspezifität der RNS, zumindest im Vergleich zu derjenigen der DNS.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Lycke, E. (State Bacteriological Lab. u. Dept. of Virus Res., School of Med., Karolinska Inst., Stockholm, Schweden). **Untersuchungen über die Inaktivierung des Poliomyelitisvirus durch Formaldehyd. (Inaktivierung von teilweise gereinigter Virussubstanz und Einfluß von Glykokollzugabe auf die Inaktivierungsgeschwindigkeit.)** (Archiv f. Virusforschung **8**, 23-41, 1958.)

Der Einfluß von Formaldehyd-bindender Nicht-virus-Substanz im Medium auf die Formalin-inaktivierung von Poliovirus wurde untersucht. Man fand dabei bei einigen Virustypen keine Unterschiede in der Inaktivierungsgeschwindigkeit zwischen reinem und Rohpräparat. In einem Falle (Typus 2) schien der unbehandelte Virus unempfindlicher zu sein. Glykokollzugabe bewirkte eine deutliche Verzögerung der Reaktion, die sich bei Konzentrationen über $0,2 \text{ Mol/l}$ stark bemerkbar machte. Der Verlauf der Inaktivierung folgte in den untersuchten Fällen ziemlich der empirischen Gleichung von Gard.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Diskus, A. (Pflanzenphys. Instit. d. Univ. Wien). **Das Osmoseverhalten einiger Peridineen des Süßwassers.** (Protoplasma **49**, 187-196, 1958.)

Zur Untersuchung wärmeempfindlicher Vertreter wird ein wassergekühlter Objektträger benutzt. Bei manchen Formen löst sich bei fehlender oder geringer Permeabilität der Versuchsflüssigkeiten das Plasma von den Panzern ab, bei anderen wirken die Flüssigkeiten infolge der Furchenbeschaffenheit formverändernd und volumverkleinernd.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Franz, R. (Pflanzenphys. Instit. d. Univ. Wien). **Lipidentmischung von Algenplastiden** (Protoplasma **49**, 197-225, 1958.)

Die Entmischungsstufen nach Einwirken von 2% Natriumoleinat bestehen in wabigem Erstarren der Chloroplasten, der Vergrößerung ihrer leptonischen Struktur, meistens Aufquellen und Austreten von Myelinschleifen auf der Oberfläche bis zur Herausbildung anisotroper Sphärökrystalle, welche sich mit Rhodamin B, Nilblausulfat, Neutralrot, Brillanteresylblau und Toluidinblau in verschiedener Weise färben. Die Beobachtungen betreffen Details bei verschiedenen Algengruppen und einen Vergleich mit dem Verhalten der *Polygonatum*-Chloroplasten Menkes.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wohlfarth-Bottermann, K. E. (Zentrallabor. f. angew. Übermikroskop., Zool. Inst. d. Univ. Bonn). **Die Feinstruktur des Cytoplasmas von Paramaecium.** (Protoplasma **49**, 231-247, 1948.)

Elektronenmikroskopischer Nachweis von Doppelmembranen, blasigen und körnigen Elementen in dem sehr verschieden fixierten Plasma. Aus mengenmäßigem Wechsel dieser Bestandteile wird die Erwartung gefolgert, an diesem günstigen Objekt Beziehungen zwischen Leptonik und Dynamik des Plasmas aufzufinden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Merker, E. (Forstzool. Inst. d. Univ. Freiburg i. Br.). **Chromatographische Artbestimmung von Tannenläusen der Gattung Dreyfusia.** (Naturwiss. **45**, 118-119, 1958.)

Für fünf morphologisch verschiedene Arten der Hiemosistenstufe wird eine exakte Beschreibung dieses biologischen Merkmals gegeben; Bemerkungen zu andern, auch amerikanischen, Arten werden angeschlossen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Höfler, K. (Pflanzenphys. Inst. d. Univ. Wien). **Aluminiumsalz-Wirkung auf Spirogyren und Zygnen.** (Protoplasma 49, 248–258, 1958.)

Nach kurzer Einwirkung von 0,1% Lösungen werden bei Objekten mit zartem Plasmalemma Adhäsion und Krampfpasmolyse und Absterben befördert, während Zellen mit derberem Plasmalemma die Erscheinungen nur andeutungsweise erkennen lassen, der Unterschied also nicht durchsichtig ist.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Pernauer, S. (Gmunden, O.-Ö.). **Das Verhalten einiger Cyanophyceen bei osmotischen Impulsen.** (Protoplasma 49, 262–259, 1958.)

In hypertonischen Lösungen krümmen sich die Fäden einer *Oscillatoria* wurmartig entsprechend ihrem Spiralbau in der Drehrichtung der Trichome und schrumpfen dann längs und quer, während sich bei *Tolypothrix* nur der Faden, nicht die Scheide kontrahiert (Begriff der „Cytorrhise“ statt *Balanis* „Plasmorrhise“). Bei Eintritt der Plasmolyse beginnen sich die Trichome infolge zunehmender Wandspannung wieder zu strecken; der Rückgang kann je nach dem Plasmolytikum verschieden schnell erfolgen. Trotz Schwierigkeiten bei grenzplasmolytischen Bestimmungen werden die Blaualgen wegen der Unschädlichkeit der Plasmolyse und trotz ihrer speziellen Morphologie als plasmolisierbar im Sinne von *de Vries* erkannt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bairati, A., P. Pernis, G. Frigerio und A. Bairati jr. (Inst. f. Normal Anatomy, Univ. of Milan, Italy). **Submikroskopische Struktur der Gliofibrillen.** (Z. wiss. Mikrosk. 49, 423–426, 1958.)

Aus chemischen, röntgenographischen und elektronenoptischen Gründen gehört das Protein der Gliafasern zum Typus der α -Keratine; die protobrillare Zusammensetzung mit einer Globalstruktur von 200 Å ist deutlich. Ektodermal entstandene Gliocyten scheinen im Nervenrohr umgewandelt zu werden. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wohlfarth-Bottermann, K. E. und L. Schneider (Zentrallabor. f. angew. Übermikrosk. d. Zool. Inst. d. Univ. Bonn). **Feinstrukturveränderungen bei der Gel-Transformation des Cytoplasmas.** (Naturwiss. 45, 140–141, 1958.)

Das Cytoplasma besteht aus granulären und schraubig-fädigen (ribonukleinsäurehaltigen) Elementen neben Doppelmembranen und vesikular-schlauchförmigen Gebilden (Eiweiß-Lipoidsysteme des endoplasmatischen Retikulums) in elektronenmikroskopisch strukturloser Flüssigkeit aus Wasser und kleinemolekularen Bestandteilen. In keimenden *Dydium*-Sporen werden Bilder der Strukturwandlung vom Gel zum Sol gezeigt; hohe Viskosität entspricht dichtester Packung der Komponenten und umgekehrt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bangham, A. D. (Agricultural Res. Council, Inst. of Animal Physiol., Brabam Hall, Brabham, Cambridge, England) u. H. Lehmann (London, England). **„Mehrfache“ Hämoglobine im Pferd.** (Nature 181, 267–268, 1958.)

Bei der Untersuchung von Hämoglobinen aus 15 verschiedenen Pferden durch Papierelektrophorese fand man lediglich in einem einzigen Falle eine einheitliche Proteinfraction, während sonst stets die Auftrennung in zwei Komponenten gelang, die mit verschiedener Geschwindigkeit im elektrischen Felde wanderten. Bei dem abweichenden

Präparat ließ sich durch Stärkegel- und Agar-Zonenelektrophorese ebenfalls die Existenz von zwei Fraktionen nachweisen, doch betrug hier der Anteil derjenigen mit geringerer elektrophoretischer Beweglichkeit nur 0,25:1, während er sonst 0,67:1 war. Demnach dürfte das Vorliegen von Allelomorphen ausgeschlossen sein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kováts, T. G., A. Reök und St. Karády (Inst. of Pharmac. and Inst. of Pathophysiol., Medical Univ., Szeged, Hungaria). **Lipoproteinemuster im Laufe des Schwartzman-Phänomens.** (Naturwiss. 45, 111, 1958.)

Bei Injektion des Filtrats von *Bact. coli*-Kulturen wächst nach 20stündiger Elektrophorese (180 V, 10 mA) die Wanderung der β -Fraktion des Lipoprotein in der 3. und 4. Stufe (6 und 24 Std. nach Injektion), nimmt aber nach 48 Std. ab. Durch Injektion von Protamin, dessen Vorkommen den Effekt sonst steigert, erfolgt ein Rückgang.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wolf, J. (Bundesforsch.-Anst. f. Lebensmittel-frischhaltung, Karlsruhe). **Über das Vorkommen von Chlorogensäure und ihren Isomeren in Blättern von Steinobstbäumen.** (Naturwiss. 45, 130–131, 1958.)

Der papierchromatographische Nachweis (*n*-Butylalkohol/Essigsäure/Wasser 4:1:5) der Säure und dreier Isomeren in Blättern und Früchten von 5 Steinobstarten beweist noch nicht deren Herkunft aus Blättern.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bernardi, G. (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Größe, Gestalt und Gewicht der Moleküle von Mucoprotein aus Knorpel.** (Biochim. et Biophys. Acta 26, 47 bis 52, 1957.)

Der Chondroitinsulfat-Proteinkomplex aus Knorpel wurde viskosimetrisch und durch Strömungsdoppelbrechung, Sedimentation und Lichtstreuung untersucht. Für den Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts M_w resultierte $M_w = 1,98 \times 10^6$ und den durchschnittlichen Rotationsradius in *z*-Richtung $R_z = 1180$ Å. Das Molekül ist wahrscheinlich linear und besitzt in Salzlösung die Gestalt einer unregelmäßigen Spirale.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Vendrelly, R., A. Knobloch u. H. Matsudaira (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Biochemischer Vergleich der Nukleohistone verschiedener Wirbeltiere.** (Nature 181, 343, 1958.)

Isolierte Nukleoproteine aus verschiedenen Tieren (Kalb, Karpfen, Forelle, Hecht, Schleie, Frosch, Huhn und Ente) wurden chromatographisch untersucht, wobei die Präparate vor der Analyse auf identischen Gehalt an Desoxyribonukleinsäure eingestellt waren. Bestimmt wurden die Anteile an Arginin, Lysin und Histidin; in allen Fällen wurden praktisch gleiche Diagramme erhalten, was auf ziemlich analoge Zusammensetzung schließen läßt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Brown, P. C. u. R. Consden (Special Unit for Juvenile Rheumatism., Canadian Red Cross Memorial Hosp., Maidenhead, Berks, England). **Variation der Schrumpfungstemperatur von menschlichem Kollagen mit dem Alter.** (Nature 181, 349 bis 350, 1958.)

Die bei einer Reihe von menschlichen Kollagenpräparaten aus Versuchspersonen verschiedener Altersklassen festgestellte Erhöhung der Schrumpftemperatur mit zunehmendem Lebensalter zeigt, daß Kollagen im Organismus um so stabiler ist, je älter dieser ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Schmidt, W. (Karlsruhe). **Funktion und Beschaffenheit der technischen Oberfläche.** (Metall 11, 473, 1957.) (7 1/2 S.)

Behandelt werden Kennzeichnung und Festlegung von Oberflächen unter Zugrundelegung von Prüfung und Messung, Klärung der Zusammenhänge zwischen Funktion und Beschaffenheit der Oberfläche, Ermittlung der Bedingungen für die Herstellung vorgeschriebener Oberflächen.

F. Peters (Hagen/W.)

Schreckenbach, M. (Dresden). **Die Oberflächenbildung bei festen und flüssigen Stoffen im Vergleich zu anderen quantenhaften Vorgängen.** (Technik 12, 468, 1957.) (8 1/2 S.)

Zunächst wird auf Formeln eingegangen, die für die Oberflächenbildung und deren Temperaturabhängigkeit entwickelt wurden, und zwar aufgrund der neuen Vorstellung, daß die Aufnahme von Energie durch die Atome bzw. Moleküle quantenhaft erfolgt. Dabei wurde zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie die freie thermische Energie herangezogen. Die thermischen Energieschwankungen wurden durch einen Zahlenkoeffizienten berücksichtigt.

Diese Gedankengänge werden sinngemäß auf die quantenhaften Vorgänge der Auslösung von Elektronen beim äußeren lichtelektrischen Effekt und der Lichtabsorption bei Isolatoren und Halbleitern übertragen. Für die Abhängigkeit von der Temperatur werden entsprechende Formeln abgeleitet, die durch Zahlenwerte aus der Literatur nachgeprüft und bestätigt werden.

Die Ergebnisse sprechen für die Richtigkeit der neuen Vorstellung der Oberflächenbildung als Quantenübergang und geben eine bisher noch nicht beachtete Erklärung für die Temperaturverschiebung der langwelligen Grenze beim äußeren Photoeffekt bzw. der Absorptionskonstante bei Isolatoren und Halbleitern.

F. Peters (Hagen/W.)

Wiemer, A. u. R. Lehmann (Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Gerätebau). **Prüfen und Messen technischer Oberflächen.** (Technik 12, 477, 1957.) (6 1/2 S.)

Es ist notwendig, klare Begriffsbestimmungen für die Beschaffenheit und Güte der technischen Oberfläche aufzustellen. Nur wenn alle Kenngrößen genau festgelegt sind, ist es möglich, Prüf- und Meßverfahren zu entwickeln, der technischen Fertigung Hinweise für die Bearbeitung der Werkstücke zu geben und Toleranzen für die Kenngrößen festzulegen, die die Beschaffenheit der Oberfläche kennzeichnen. Die bisher bekannten und benutzten Verfahren zum Prüfen der technischen Oberfläche beruhen auf mechanischer, optischer, elektrischer und pneumatischer Grundlage. Wichtig ist es, einfache Meßverfahren zu finden, die nicht nur im Feinmeßverfahren, sondern auch in der Werkstatt benutzt werden können und möglichst unempfindlich gegen äußere Einflüsse sind. — Am

häufigsten wird gegenwärtig das Tastverfahren angewendet, bei dem die Oberfläche mit einer Nadel schrittweise abgetastet und der Tastnadelhub vergrößert aufgezeichnet wird. Die Vorteile dieses Verfahrens bestehen darin, daß durch optische Vergrößerung bzw. elektrische Verstärkung sehr hohe Übersetzungen erreichbar sind und daß ein Kurvenschrieb entsteht. Ein Nachteil ist der Einfluß des Radius der Tastnadelspitze, denn er liefert eine verzerrte Profilkurve. Der Radius kann aber aufgrund besonderer Verfahren mit sehr kleiner Tastkraft so klein gehalten werden, daß eine ausreichende Genauigkeit gewährleistet ist.

F. Peters (Hagen/W.)

Hallum, J. V. u. H. V. Drushel (Columbian Carbon Fellowship, Mellon Inst. of Industrial Res., Pittsburgh, Pa.). **Die organische Natur von Aktivkohle-Oberflächen.** (J. Phys. Chem. 62, 110–117, 1958.)

Es werden Beweise für die Existenz von Chinongruppen und aromatischen OH-Gruppen auf der Oberfläche von Aktivkohlen angeführt. Sie beruhen vorwiegend auf polarographischen Analysen von Kohleauflümmungen. Ein möglicher Mechanismus für die chemischen Wechselwirkungen von Aktivkohlen mit Elastomeren wird auf der Grundlage dieser funktionellen Gruppen beschrieben.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Derjaquin, B. V. u. Z. M. Zorin (Laboratory of Surface Phenomena, Institute of Physical Chemistry of the USSR Academy of Sciences, Moskau). **Optische Untersuchung der Adsorption und Oberflächenkondensation von Dämpfen in der Nähe der Sättigung an einer glatten Oberfläche.** (Proc. II Int. Congress of Surface Activity, London 1957. Preprints 3, 270–277.)

Die Dicke h der an einer polierten Glasoberfläche aus der Dampfphase adsorbierten Schichten verschiedener Stoffe wurde durch Messung der elliptischen Polarisierung schräg reflektierten Lichtes bestimmt. Wird h gegen p/p_s aufgetragen (p = Druck, p_s = Sättigungsdruck), so erhält man für polare Stoffe (Wasser, Alkohole, Nitrobenzol) eine Kurve, welche die Ordinate für $p/p_s = 1$ bei einem endlichen Wert h_g schneidet. Dieser Wert entspricht einer polymolekularen Schicht (für Wasser und Äthanol etwa 60 Å dick). Für unpolare Stoffe (Tetrachlorkohlenstoff, n-Pentan, Benzol) nähert sich die Kurve asymptotisch der Ordinate $p/p_s = 1$. Bei polaren Stoffen beginnt die Kondensation mit der Bildung von mikroskopisch erkennbaren Tropfen auf der Adsorptionsschicht. Der Übergang von der Adsorptionsschicht zur ausgedehnten flüssigen Phase geschieht hier also nicht kontinuierlich durch stetige Zunahme der Dicke, sondern diskontinuierlich unter Bildung einer neuen Phase, die mit der als einer besonderen „Grenzschichtphase“ anzusehenden Adsorptionsschicht von der Dicke h_g im Gleichgewicht steht. Die Unmöglichkeit eines kontinuierlichen Überganges zwischen Adsorptionsschicht und ausgedehnter Flüssigkeit bei polaren Stoffen wird damit erklärt, daß die polymolekulare Adsorptionsschicht bei diesen Stoffen eine orientierte Struktur hat, die auch dann erhalten bleibt, wenn die Dicke über h_g hinaus anwächst. In der Nähe der Sättigung ist eine Adsorptionsisotherme zu postulieren, die aus zwei Kurven besteht, welche zu den beiden Phasen gehören. Das bedeutet, daß Schichten von gleicher Dicke, aber verschiedenem Dampfdruck existieren, je nachdem, ob man diese

nicht aus einer dickeren benetzenden Schicht reich Abbau oder aus einer adsorbierten monomolekularen Schicht durch Aufbau erhält. Gewisse experimentelle Beobachtungen stehen mit dieser Vorstellung im Einklang.

H. Lange (Düsseldorf)

De Boer, J. H. u. J. M. Vleeskens (Central Lab., Staatsmijnen in Limburg, Geleen; Lab. of Chem. Technol., Delft, Niederlande). **Chemisorption und physikalische Adsorption von Wasser an SiO_2 .** Proc. Konink. Nederl. Akad. Wetenschap. 61B, 11, 1958.)

Ein SiO_2 -Präparat, das vorher niemals höheren Temperaturen als 120° ausgesetzt war und 6,2 H-Gruppen pro $100 \text{ \AA}^2$ Oberfläche enthielt, wurde auf verschiedenen Wegen erhitzt und schließlich neu hydratisiert. Dabei nahm die Zahl der OH-Gruppen (N_{OH}) ab bis zu einem Minimum von $6 \pm 0,2$ je $100 \text{ \AA}^2$. Letzterer Wert würde einer sauren Oberfläche entsprechen, bei der jedes Si-Atom darin eine OH-Gruppe trägt. Die experimentell gefundene Abnahme der N_{OH} -Werte läßt sich nicht durch das Wachsen kleinerer Teilchen oder größeren erklären, weil dabei eine Zunahme der Teilchendimensionen auf etwa das 25fache in der Richtung notwendig wäre, während diese tatsächlich höchstens 2 beträgt – ja wahrscheinlich auch einmal in allen Dimensionen, sondern es tritt möglicherweise nur ein Zusammenkleben der primären Teilchen an einzelnen Punkten ein. Die Abnahme von N_{OH} durch das Erhitzen wird deshalb dem Verschwinden der unregelmäßigen Oberflächenstruktur zugeschrieben. Also wäre diese demnach lediglich durch einen Glättungsprozeß bedingt, wobei solche Anordnungen innerhalb der Oberfläche verschwinden, die mehr als eine OH-Gruppe pro Oberflächen-Si-Atom enthalten.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Graham, D. (Jackson Lab. Org. Chemicals Dept., I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Delaware). **Geometrische Heterogenität der Stickstoffadsorption an graphitisierten Aktivkohlen-Oberflächen.** (J. Phys. Chem. 61, 1310–1313, 1957.)

Der Effekt der geometrischen Inhomogenität auf das Auftreten von Stellen bevorzugter Adsorption wurde aus den Adsorptionsisothermen der Adsorption von Stickstoff an 2 graphitisierte Aktivkohlen ermittelt (Graphon, P-33). Die Adsorptionswärme an den 4 kcal/Mol oder etwas weniger als das Doppelte der Adsorptionswärme an den vorherrschenden schwächer adsorbierenden Stellen. Es wird vermutet, daß die „strong sites“ 2 Bindungen gegenüber jedem adsorbierten Molekül betätigen. Die Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle untereinander wird behandelt.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Reyerson, L. H., J. E. Wertz, W. Weltner jr. u. J. Whitehurst (School of Chem. of the Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.). **Untersuchungen der Sorption und magnetischen Suszeptibilität eines Graphit-Brom-Systems.** (J. Phys. Chem. 61, 1334–1345, 1957.)

Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Systems Brom-Graphit wurden bei $28,8^\circ$ aufgenommen. An jedem Punkt der Isothermen wurde die magnet. Suszept. gemessen. Bei Sättigung wurden 100 mg Br pro g adsorbiert. Der Diamagnetismus sank dabei auf 6% seines ursprünglichen Wertes. Offenbar veränderte sich die Graphitstruktur infolge der Bromadsorption erheblich. Die Desorption

des Broms verlief unvollständig. Da auch der Diamagnetismus nicht wieder auf seinen ursprünglichen Wert zurückging, ist es wahrscheinlich, daß die Brommoleküle im Innern der angeschwollenen Graphitstruktur zurückblieben.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Sobotka, H., M. Demeny u. J. D. Chanley (Department of Chemistry, Mount Sinai Hospital, New York, USA). **Eine Untersuchung von aufgebauten multimolekularen Schichten mit ^{45}Ca .** (Proc. II Intern. Congress of Surface Activity, London 1957, Preprints 1, 318–20.)

Monomolekulare Filme von Stearinsäure wurden auf verdünnten CaCl_2 -Lösungen, die das β -strahlende Isotop ^{45}Ca enthielten und die auf verschiedene pH-Werte eingestellt waren, gespreitet und als Aufbaufilme auf Metallunterlagen übertragen. Durch Messung der Aktivität der Aufbaufilme konnte ermittelt werden, welcher Bruchteil der Stearinsäure in Ca-Stearat übergegangen war. Aus der pH-Abhängigkeit dieses Bruchteils wird geschlossen, daß der pH-Wert in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche beträchtlich kleiner ist als im Innern der Lösung.

H. Lange (Düsseldorf)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Weatherwax, R. C., C. Coleman u. H. Tarkow (Forest Products Lab., Forest Service, U. S. Dept. of Agriculture, Madison, Wisc., USA). **Grundlegende Untersuchung der Adhäsion. II. Methode zur Messung der Schrumpfungsspannung in eingespannten Gelatine-Filmen.** (J. Polymer Sci. 27, 59–66, 1958.)

Gelatinelösungen erleiden eine beträchtliche Volumenkontraktion beim Verdunsten von Wasser aus dem Gel. Verhindert man das Schrumpfen, so treten erhebliche Spannungen auf. Eine Methode zur Messung von deren Größe wird beschrieben, wobei die Filme während des Austrocknens an den Rändern eingespannt bleiben. Man mißt die elastische Deformierung des Filmes, wenn er senkrecht zu seiner Ebene mit Druck belastet wird. Auf diese Weise ließen sich bei einer relativen Feuchtigkeit von 50% Zugspannungen von 4000–5000 lbs/inch² messen. Dieser Wert konnte auf einem völlig unabhängigen Wege bestätigt werden.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Tomassi, W. u. D. Kocot. **Potentiometrische Untersuchung der Adsorptionsisotherme. Teil II.** (Przemysl Chemiczny 1956, Nr. 12, 670–672; Polish Technical Abstr. 1957, Nr. 3, 71.)

Die Adsorption von Ammoniak und Äthylacetat an Kohle wurde nach der Pulverelektrodenmethode verfolgt. Hierbei bildete die Kohle zusammen mit der adsorbierten Substanz die Pulverphase der Elektrode. Die EMK einer Zelle aus solcher Pulverelektrode und einer gesättigten Kalomelektrode wurde gemessen, wobei sich zeigte, daß die Menge an adsorbierter Substanz das Potential der Pulverelektrode beeinflußt. Eine empirische Formel für die festgestellte Beziehung wird angegeben.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Tarkow, H. (Forest Lab., Forest Service, U. S. Dept. of Agric., Madison, Wisc., USA). **Die Oberflächenspannung von viskosen Polymeren.** (J. Polymer Sci. 28, 35–43, 1958.)

Beschreibung einer Meßmethode für die Oberflächenspannung polymerer Flüssigkeiten, deren

Massenviskositäten wenigstens das 1500fache derjenigen von Glycerin betragen. Sie beruht auf der Bestimmung der zur Trennung zweier Kugeln notwendigen Kraft, die durch die Testflüssigkeit miteinander in Kontakt gehalten werden. Nach einer relativ scharfen Zunahme der Oberflächenspannung für die niedrigen Glieder ist dann der Anstieg der Oberflächenspannung bei höheren Werten für die Massenviskosität nur noch sehr klein, und es tritt allmähliche Annäherung an einen konstanten Betrag ein.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Hedge, D. G. (Chemistry Department, The University, Nottingham, England). Eine Zustandsgleichung für monomolekulare Schichten von Lecithin. (J. Colloid Sci. 12, 417–418, 1957.)

Für elektrisch neutrale monomolekulare Filme an der Grenzfläche Wasser-Luft wird theoretisch die Zustandsgleichung

$$\left(\pi + \frac{a}{A^2}\right)(A - A_0) = kT$$

abgeleitet, wobei π der Spreitungsdruck, a eine Konstante, A die pro Molekül verfügbare Fläche und A_0 die Mindestfläche pro Molekül ist. Die Gleichung wird durch Messungen an Lecithinfilmen bei p_H 7, wo das Lecithin praktisch neutral ist, geprüft. Da das Lecithinmolekül zwei lange gesättigte Kohlenwasserstoffketten enthält, wird A_0 gleich $40 \text{ \AA}^2$ gesetzt. Die Gleichung erweist sich über einen verhältnismäßig großen Bereich als brauchbar, wobei sich $a \simeq 5 \cdot 10^4$ ergibt.

H. Lange (Düsseldorf)

van Voorhis, J. J., R. G. Craig u. F. z. Bartell (Univ. of Michigan, Ann Arbor Mich. USA). Freie Benetzungsenergie von komprimierten Pulvern mit verschiedenen Flüssigkeiten. II. Kieselsäure-Pulver. (J. Phys. Chem. 61, 1513–1519, 1957.)

Durch Aufnahme der Adsorptionsisothermen von Wasser und verschiedenen organischen Flüssigkeiten an mehreren Kieselsäurepräparaten (Linde-Kieselsäure, Silica-Gel, Ottawa-Sand und Quarz) wurden experimentelle Werte gewonnen, aus denen nach einer von Bartell angegebenen Integrationsmethode die freien Benetzungsenergien berechnet werden konnten. Die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Präparaten war bemerkenswert gut. Daten für die Größe und Dicke der monomolekularen Schicht der scheinbaren Moleküldurchmesser und der Adsorptionswärmen werden mitgeteilt.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Craig, F. G., J. J. van Voorhis u. F. E. Bartell (Univ. of Michigan, Ann Arbor, Mich., USA). Vergleich von Werten der freien Benetzungsenergie, die durch Adsorptionsmessungen an losen und komprimierten Pulvern gewonnen werden. (J. Phys. Chem. 61, 1520–1521, 1957.)

Sehr gut übereinstimmende Ergebnisse werden erhalten, wenn die im vorstehenden Referate mitgeteilte Methode der porösen Festkörperbehandlung auf Adsorbentien angewendet werden, die unter Druck vor der Untersuchung zu Tabletten komprimiert worden sind.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Nilsson, G. (Division of Physical Chemistry, Roxal Institute of Technology, Stockholm). Die Adsorption von Tritium-markiertem Dodecylsulfat an der Oberfläche von Lösungen, gemessen mit

einem fensterlosen, von einem Gas mit hoher Feuchtigkeit durchströmten Proportional-Zählrohr. (J. Phys. Chem. 61, 1135–1142, 1957.)

Messungen der Adsorption eines radioaktiv indizierten oberflächenaktiven Stoffes an der Oberfläche der Lösung können selbst bei nicht sehr starker Oberflächenaktivität und bei hoher Konzentration in der Lösung noch mit guter Genauigkeit durchgeführt werden, wenn zur Indizierung ein sehr weicher β -Strahler wie Tritium verwendet wird. Allerdings erfordert die Aktivitätsmessung in diesem Fall eine besondere Technik, die im einzelnen erläutert wird. Die Darstellung von n -Dodecylalkohol und Na-Dodecylsulfat, die in der Alkylgruppe mit Tritium markiert sind, wird beschrieben. Mit Hilfe dieser Präparate wurden die Adsorptionsisothermen von Na-Dodecylsulfat an der Oberfläche der Lösungen in reinem Wasser sowie in 0,1 n NaCl-Lösung, die auf p_H 6,5 gepuffert war, gemessen. In der salzhaltigen Lösung wurde schon von etwa $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Dodecylsulfat an ein konstanter Wert für die Adsorption erhalten, der einer monomolekularen Schicht mit $33 \text{ \AA}^2$ pro Molekül entspricht. Gewisse Einzelheiten des Verlaufs der Adsorptionsisothermen lassen sich so deuten, daß schon unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) eine Assoziation beginnt. Werden bei konstanter Konzentration an Dodecylsulfat steigende Mengen von Na-Tetradecylsulfat oder Dodecylalkohol zugegeben, so wird das Dodecylsulfat zunehmend aus der Oberflächenschicht verdrängt, wobei das Tetradecylsulfat wirksamer ist als der Dodecylalkohol. Beim Dodecylalkohol überwiegt das Eindringen in den Adsorptionsfilm des Dodecylsulfats die Verdrängung. Bei Na-Dodecylsulfat, welches 1% Dodecylalkohol als „Verunreinigung“ enthält, besteht für eine Konzentration von $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l der Oberflächenfilm mindestens zur Hälfte aus dem Alkohol. Beim Überschreiten der CMC verschwindet der Alkohol allmählich aus der Oberflächenschicht.

H. Lange (Düsseldorf)

Ikeda, T. (Dept. of Chem., Shizuoka Univ., Shizuoka, Japan). Thermisches Membran-Potential. (J. chem. Phys. 28, 166–167, 1958.)

Nach J. Hills u. Lakshminarayanaiah (Nature 179, 96, 1956) sollte aus Überlegungen unter Verwendung der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse an einer Membran zwischen zwei identischen Elektrolytlösungen stets dann eine Potentialdifferenz auftreten, wenn die Lösungen verschiedene Temperaturen besitzen. Dies wurde nunmehr experimentell bestätigt und gezeigt, daß das thermische Membranpotential einen Spezialfall des Diffusionspotentials darstellt.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Ter Minassian-Saraga, Mme L. (Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, Paris, France). Einfluß des Salzgehaltes des Substrates auf die Isotherme verdünnter gespreiteter Filme von Stearyltrimethylammoniumbromid. (Proc. IInd Intern. Congress of Surface Activity, London 1957, Preprints 1, 254–261.)

Um den nichtelektrischen Anteil des Ausbreitungsdruckes p von ionisierten monomolekularen Filmen zu untersuchen, wurden Messungen bei sehr geringen Oberflächenkonzentrationen ($\delta < 4 \cdot 10^{12}$ Moleküle/cm²), bei denen der elektrische Anteil praktisch verschwindet, mit Stearyltrimethylammoniumbromid auf reinem Wasser

wie auf KCl-Lösungen verschiedener Konzentrationen durchgeführt. Wird δ/p gegen δ aufgetragen, so ergibt die Extrapolation auf $\delta = 0$ bei 0,1-Konzentrationen bis zu 10^{-2} m ungefähr $2 kT$, während bei größeren KCl-Konzentrationen der Grenzwert bis auf $1 kT$ absinkt. Diese Befunde werden auf der Grundlage des osmotischen Gleichgewichts aller beteiligten Ionenarten zwischen der unbedeckten und der freien Oberfläche des Wassers bzw. der Salzlösung theoretisch erklärt.

H. Lange (Düsseldorf)

Pethica, B. A. u. T. J. P. Pethica (Department of Colloid Science, Free School Lane, Cambridge, England). **Das Randwinkelgleichgewicht.** (Proc. IInd Intern. Congress of Surface Activity, London 1957, Preprints 2, 325–329.)

Die Form eines auf einer festen ebenen Unterlage fliegenden Flüssigkeitstropfens wird mathematisch behandelt. Wenn die Gravitation keinen merklichen Einfluß auf die Form ausübt, hat der Tropfen sphärische Gestalt. Nur in diesem Falle ergibt sich für den Randwinkel θ Übereinstimmung mit der „klassischen“ Gleichung $F_{SV} - F_{SL} = \sigma_V \cos \theta$, wobei F die freie Grenzflächenenergie ist, und die Indizes S , L und V sich auf die feste Unterlage, die Flüssigkeit und deren Dampf oder eine zweite Flüssigkeit beziehen. Bei Grenzflächen, die mit unlöslichen Filmen besetzt sind, kann F nicht mit der Grenzflächenspannung gleichgesetzt werden. Der Einfluß der durch die Gravitation bedingten Deformierung des Tropfens auf θ wird in einem bestimmten Fall – Wassertropfen unter Einwirkung auf einer festen Unterlage – durchgerechnet.

H. Lange (Düsseldorf)

Sasaki, T., H. Kumanomido u. T. Tsunoda (Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University). **Benetzung eines festen Körpers durch eine Lösung als Funktion der Adsorption des gelösten Stoffes.** (Proc. IInd Intern. Congress of Surface Activity, London 1957, Preprints 2, 504–511.)

Eine Gleichung für die durch den Randwinkel θ ausgedrückte Benetzung eines festen Körpers durch eine Lösung eines amphiphilen Stoffes in einem unpolaren Lösungsmittel wird abgeleitet, ausgehend von der Vorstellung, daß ein Bruchteil Φ der festen Oberfläche polaren Charakter hat und polare Moleküle oder die polaren Gruppen amphiphiler Moleküle adsorbiert, während der unpolare Anteil $(1 - \Phi)$ der Oberfläche teils die unpolaren Gruppen des amphiphilen Stoffes adsorbiert, teils frei bleibt. Die Oberfläche des adsorbierten Films ist wiederum zu einem Bruchteil Φ_0 polar und adsorbiert seinerseits weitere amphipathische Moleküle. Aus der Analysearbeit, die unter der Annahme berechnet wird, daß beim Entfernen der Flüssigkeit von dem Festkörper die gesamte Adsorptionsschicht an ihm zurückbleibt, ergibt sich

$$\cos \theta = \frac{\sigma_w + \sigma_1}{\sigma_1} (\Phi + aX) - 1$$

mit

$$a = 1 + \Phi_0 p - 2p,$$

wobei σ_w und σ_1 die Oberflächenspannungen des Lösungsmittels und der Lösung sind. X gibt den Anteil der amphiphilen Moleküle an der gesamten Adsorption an. Der Bruchteil pX gehört zu dem Anteil Φ der Oberfläche. Die Gleichung ist sowohl für benetzungsfördernde als auch für benetzungshemmende Mittel anwendbar. Sie wurde für beide

Fälle – und zwar für Äthanol-Wasser-Mischungen an Paraffin und für wäßrige Xanthatlösungen an Bleiglanz – mit experimentellen Ergebnissen verglichen und für gültig befunden.

H. Lange (Düsseldorf)

Miller, J. R. u. A. Katchalsky (Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel). **Adsorption von Polyampholyten an Wasseroberflächen.** (Proc. IInd Intern. Congress of Surface Activity, London 1957, Preprints 3, 231–243.)

Eine Reihe von Kopolymeren aus Methacrylsäure und 2-Vinylpyridin mit verschiedenem Mengenverhältnis der beiden Komponenten wurde hergestellt. Die Kurven für die Oberflächenspannungsniedrigung $\Delta\gamma$ ihrer wäßrigen Lösungen als Funktion des pH -Wertes liegen für die an Vinylpyridin reicheren Kopolymeren höher als für die an Methacrylsäure reicheren. Die Kurven haben Maxima beim isoelektrischen Punkt (IP); die Kurvenäste liegen im alkalischen Bereich höher als im sauren. Wählt man jedoch als Abszisse statt des pH -Wertes die durch Titration mit Säure oder Alkali ermittelte Ladungsdichte, so werden die Kurven für $\Delta\gamma$ zu beiden Seiten des IP ungefähr symmetrisch. Bei Annäherung an den IP tritt eine Aggregation unter Trübung der Lösung ein. Zugesezte Salze erhöhen $\Delta\gamma$, und zwar im negativen Ladungsbereich stärker als im positiven. Die Wirkung nimmt mit steigender Wertigkeit des Kations stark zu, während die Wertigkeit des Anions keinen nennenswerten Einfluß hat. In salzfreien Lösungen nimmt $\Delta\gamma$ im negativen und im positiven Bereich mit steigender Konzentration des Kopolymeren regelmäßig zu. Bei Anwesenheit von Salz gilt dies nur für den negativen Bereich, während $\Delta\gamma$ im positiven Bereich über ein größeres Konzentrationsintervall konstant bleibt. Das Oberflächenpotential hat ein Maximum beim IP; dort ist also die Zahl der orientierten Dipole in der Oberfläche am größten. Unter Anwendung der Gibbs'schen Adsorptionsgleichung im negativen Bereich ergibt sich, daß die Oberflächenkonzentration mit steigender Ladung abnimmt. Das wird darauf zurückgeführt, daß die Moleküle in eine zunehmend gestreckte Gestalt übergehen. Die adsorbierte Schicht wird als ein „Oberflächen-Gel“ aus dicht gepackten Makromolekülen aufgefaßt.

H. Lange (Düsseldorf)

Crisp, D. J. (Dept. of Colloid Science, Cambridge, und University College of North Wales, Bangor, Wales). **Die Adsorption von Alkoholen und Phenolen aus unpolaren Lösungsmitteln an Aluminiumoxyd.** (J. Coll. Sci. 11, 356–376, 1965.)

Die Adsorptionsisothermen einer Reihe von oberflächenaktiven Stoffen, vorzugsweise Alkoholen, aus Benzollösungen an trockenem Al_2O_3 wurden gemessen. Dazu diente eine Oberflächenspannungswaage als analytisches Hilfsmittel.

Bei konkurrierender Adsorption von 2 Alkoholen oder von Alkoholen und Phenolen zeigen beide Adsorbate unabhängig voneinander Langmuir-Isothermen. Wird eine von ihnen durch Wasser ersetzt, so treten andere Formen von Isothermen auf, weil Wasser nicht normal desorbiert wird.

Wärmetönung und Änderung der freien Energie bei der Adsorption waren in allen Fällen von der Länge der Kohlenwasserstoffkette unabhängig. Beide steigen in der Reihe Alkohol-Phenol-Fettsäure mit saurer werdender Hydroxylgruppe an.

Die Traubesche Regel, angewandt auf die Ad-

sorptionsenergien, ist wahrscheinlich allgemein für die Adsorption an festen Oberflächen gültig, die „Ausnahmen“ werden damit erklärt, daß für größere Molekeln oft nur ein kleinerer Teil der Oberfläche zugänglich ist.

Die Adsorption polarer Stoffe aus nichtwäßrigen Lösungen wird anscheinend bei SiO_2 und Al_2O_3 von der Länge der Kohlenwasserstoffkette überhaupt nur wenig beeinflusst, während die Adsorption organischer Molekeln aus wäßrigen Lösungen an Aktivkohle mit steigender Kettenlänge wachsende Adsorptionsenergie aufweist.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Girifalco, L. A. u. R. J. Good (Univ. of Cincinnati Applied Science Res. Lab., Cincinnati, Ohio). **Eine Theorie zur Abschätzung von Oberflächen- und Grenzflächenenergien. I: Ableitung und Anwendung auf die Grenzflächenspannung.** (J. Phys. Chem. 61, 904–909, 1957.)

Es wird eine Gleichung entwickelt, die die freien Energien der Kohäsion verschiedener getrennter Phasen zu der freien Adhäsionsenergie – und damit die Oberflächenspannungen zu der Grenzflächenspannung – in Beziehung setzt. Die entwickelten Gleichungen werden experimentellen Werten von Grenzflächenspannungen der Systeme Wasser/organische Flüssigkeit und Quecksilber/nichtmetallische Flüssigkeit gegenübergestellt.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Allingham, M. M., J. M. Cullen, C. H. Giles, S. K. Jain u. J. S. Woods (Colour Chem. Res. Lab., Dept. of Chem. Technol., Royal Coll. of Sci. and Technol., Glasgow C. 1, England). **Adsorption an anorganischen Oberflächen. II. Adsorption von Farbstoffen und ähnlichen Verbindungen durch SiO_2 .** (J. Appl. Chem. 8, 108–116, 1958.)

Die Adsorption einer Anzahl aromatischer Verbindungen (in der Hauptsache Farbstoffe) aus wäßriger Lösung wurde an verschiedenen Formen von SiO_2 untersucht. Es zeigte sich, daß basische Farbstoffe in Form von Monoschichten aus Kationenmizellen adsorbiert werden, wobei die adsorbierte Menge die für die Bedeckung der Oberfläche mit monomolekularer Schicht erforderliche weit übertrifft. In den Fällen von Methylenblau und Pseudocyaninchlorid ließ sich die Mizellenadsorption durch spektroskopische Prüfung der Lösung vor und nach der Adsorption bestätigen. Diese Form der Adsorption verläuft sehr schnell (benötigt nur wenige Minuten bei Raumtemperatur) und ist nicht temperaturabhängig. Zwei typische Anionenfarbstoffe (sulfonierte Azofarbstoffe), nämlich Orange I und Orange II, wurden wesentlich langsamer und in kleinerem Ausmaße als die basischen Farbstoffe adsorbiert. Bei Orange I verläuft die Adsorption wahrscheinlich als Monoschicht über Wasserstoffbrücken. Die Orientierung beider Farbstoffe ist dabei senkrecht in Form einzelner Anionen, doch kann hier auch etwas mizellare Adsorption eintreten. Da Orange 2 keine freien Phenolgruppen besitzt, wird es möglicherweise durch selbst durch Ionenaustausch adsorbierte Na-Ionen festgehalten. In diesem Falle ist auch die Bedeckung viel geringer, als wenn eine monomolekulare Schicht vorliegen würde. Man vermutet, daß die geringen Adsorptionsgeschwindigkeiten eine Folge der Schwierigkeiten für die Farbstoffanionen bei der Durchdringung der negativ geladenen SiO_2 -Oberfläche sind. *p*-Nitrophenol wird in monomolekularer Schicht adsorbiert (wahrscheinlich durch Wasserstoffbindungen bedingt).

Es wurden keinerlei Hinweise dafür gefunden, daß Adsorption aromatischer Verbindungen an SiO_2 anders als über Ionenaustausch oder Wasserstoffbindung erfolgt.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Kobatake, Y. (Tokyo Inst. of Technol., Meguro, Tokyo, Japan). **Irreversible elektrochemische Prozesse von Membranen.** (J. chem. Phys. 28, 146–153, 1958.)

Aus der Entropieproduktion der Membranen werden theoretische Gleichungen für die Membranpotentiale und die Durchtrittsgeschwindigkeiten der Ionen durch die Membranen abgeleitet. Die Entropieproduktion wird nach der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse in kontinuierlichen Systemen auf der Basis der Hydrodynamik berechnet. Bei der Berechnung wird von der Voraussetzung ausgegangen, daß die Membranen eine poröse Mosaikstruktur besitzen und die Ionenkonzentration in den Membrankapillaren mittels der Poisson-Boltzmann-Gleichung bestimmt werde, außerdem eine Druckdifferenz zwischen beiden Seiten der Membran vorliege. Die erhaltene Gleichung für das Membranpotential stimmt gut mit dem aus der Eyringschen Theorie des Übergangszustandes ermittelten Wert überein, aber die erstere gilt strenger. Auch die experimentellen Daten entsprechen gut der Theorie. Außerdem wurde eine Gleichung für die Ionenpermeabilität auf dem gleichen Wege abgeleitet.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Bordeaux, J. J. und N. Hackerman (Department of Chemistry, University of Texas, Austin, Texas). **Adsorption von Stearinsäure aus einer Lösung an Eisen; Einfluß auf das Elektrodenpotential.** (J. Phys. Chem. 61, 1323–1327, 1957.)

Adsorptionsisothermen von Stearinsäure aus 80%igem Äthanol an Eisen wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen bestimmt, und zwar wurden die Gesamtadsorption und die irreversible Adsorption gemessen. Außerdem wurde der Einfluß der Stearinsäure auf das Elektrodenpotential bei Luftausschluß untersucht. Mit zunehmender Stearinsäurekonzentration wird das Potential edler. Eine Steigerung der Oberflächenkonzentration der Stearinsäure auf dem Eisen über etwa 70%, bezogen auf eine vollständige monomolekulare Schicht, bewirkt nur noch eine geringfügige Potentialänderung. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff wird das Potential noch positiver, jedoch wird der Sauerstoff weniger adsorbiert als die Stearinsäure. Die irreversible Adsorption der Stearinsäure ist wahrscheinlich auf eine Bildung von Eisenstearat zurückzuführen. Unter Polarisation der Elektroden durchgeführte Versuche zeigen, daß Stearinsäure die anodische und die kathodische Reaktion polarisiert, die letztere etwas stärker.

H. Lange (Düsseldorf)

Bon, W. F. u. P. C. Nobel (Lab. for Prop. Inorg. Chem., The Municipal Univ. of Amsterdam). **Agar-Elektrophorese von Proteinen.** (Recueil 77, 47–52, 1958.)

Ein Apparat zur Durchführung der Agar-Elektrophorese von Proteinen und seine spezielle Anwendung zur Untersuchung von Pferdeserum werden beschrieben.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

d) Heterogene Katalyse

Robertson, A. J. B. (Dept. of Chemistry, King's College, Strand, London, England). **Die absolute Geschwindigkeit bestimmter Reaktionen 1. Ordnung an Metalloberflächen.** (J. Coll. Sci. 11, 308–313, 1956.)

Für eine Anzahl von katalytischen Reaktionen an Metalloberflächen liegt P , die Reaktionswahrscheinlichkeit pro Zusammenstoß zwischen Molekül und Oberfläche, zwischen $\exp(-E/RT)$ und $\exp(-E/RT)E$ ist die experimentelle Aktivierungsenergie. Dies ist wesentlich höher, als es sich aus der Theorie des lokalisierten Übergangszustandes ergibt. Es wird daher kein auf der Oberfläche beweglicher Übergangszustand angenommen. Die Energieübertragung von der Oberfläche des Katalysators auf die adsorbierten Moleküle wird kurz diskutiert.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Mills, G. A., S. Weller, S. G. Hindin und T. H. Milliken (Houdry Process Corp., Marcus Hook, Pa., USA). **Über die Beziehung zwischen Dehydratation und katalytischen Eigenschaften der Tonerde.** (Z. Elektrochemie 60, 823–827, 1956.)

Die katalytischen Eigenschaften von g-Tonerden hängen vom Wassergehalt ab. Bei hohem Wassergehalt werden säurekatalysierte Reaktionen gefördert, bei sehr niedrigem wird molekularer Wasserstoff aktiviert.

Experimentelles: Sehr reine Tonerde wurde im Vakuum zwischen 450 und 650°C entwässert. Oberflächengröße und Röntgenbeugungsbild ändern sich kaum. Der Wassergehalt nimmt stetig von 2,29 auf 0,61% ab und die katalytische Aktivität gegenüber Äthylenhydrierung und D-H-Austausch steigt stark (auf das 60- bzw. 17fache) an. Wassersatz vergiftet, O₂-Zusatz nicht.

Die isotherischen differentiellen Adsorptionswärmen der reversiblen Wasseradsorption schwanken zwischen 100 kcal/Mol bei niedrigem und 0 kcal/Mol bei hohem Wassergehalt.

Die Autoren nehmen an, daß die starke Entwässerung Stellen kristallographischer Spannung schafft, die dann katalytische Aktivität und hohe anfängliche Adsorptionswärmen bewirken. Der Ursprung der katalytischen Aktivität in durch Entwässerung geschaffenen Spannungen ist eine in einer großen Anzahl von Oxydoberflächen gemeinsame Erscheinung.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Fischer, K. A. und G. Brandes (Deutsche Erdöl-AG, Zentral-Laboratorium, Hamburg-Wilhelmsburg). **Die Einflüsse von Metalloxydzusätzen auf die Eigenschaften von Aluminiumsilikat-Crackkatalysatoren.** (Erdöl und Kohle 9, 81–86, 1956.)

Die Crackintensität der Katalysatoren steigt, unabhängig von Metalloxydzusätzen, bei konstanter Acidität (bestimmt mit Butylamin-Isopropanol) mit steigender Oberflächengröße (bestimmt nach der BET-Methode) und ebenso bei konstanter Oberflächengröße mit steigender Acidität. Der katalytisch wirksame Teil ist allein das Aluminium. Der Einbau fremder Metalloxyde wirkt sich hinsichtlich der Crackintensität nur indirekt durch Veränderungen von Oberflächengröße oder Acidität aus. Dagegen wird die Selektivität wesentlich beeinflusst. Je edler das Metall, desto geringer die Selektivität.

Die Abrennungsgeschwindigkeit des bei der Re-

aktion gebildeten Kokes bei der Regeneration steigt mit steigenden, Chrom-III-oxydgehalt (untersucht bis 0,36%). Die übliche Konzentration von 0,14% im Chromperlenkatalysator stellt einen Kompromiß zwischen 3 Faktoren dar: Selektivität, Aktivität und Regenerierbarkeit. Die desulfidierenden Eigenschaften der Aluminiumsilikat-katalysatoren werden durch Chrom-III-oxydgehalt in angegebener Größenordnung nicht beeinflusst.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Trivedi, A. K. M., K. M. Buch u. M. J. Patani (Chemistry Dep., L. D. Arts College and M. G. Science Inst., Ahmedabad, Indien). **Hydratation von Aluminiumoxydsolen.** (J. Ind. Chem. Soc. 34, 683–686, 1957.)

Die Hydratation von Mizellen im Fall des Aluminiumoxyds kann durch Messung der Verteilung von NH₄⁺ über eine semipermeable Membran bestimmt werden. Unter Berücksichtigung des indirekt berechneten Donnan-Effektes wurde gefunden, daß 25,2 Mole Wasser pro Mol Aluminiumoxyd in den Mizellen enthalten sind. Eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung der Hydratation bietet ihre Berechnung nach der Einsteinschen Gleichung aus der Viskosität bei niedrigen Konzentrationen und die Extrapolation der so erhaltenen Werte auf die Aluminiumkonzentration Null. Dieses Verfahren liefert Resultate in der gleichen Größenordnung.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Nagasawa, M. u. I. Kagawa (Dept. of Appl. Chem., Fac. of Engg., Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, Japan). **Untersuchungen an Polyelektrolyten. 38. Polyion in einfacher Salzlösung.** (Bull. chem. Soc. Japan 30, 961–969, 1957.)

Versuch zur Erklärung des Zusammenhanges zwischen den Theorien von Hermans und Overbeek (Rec. trav. chim. 67, 761, 1948), Kimball, Cutler u. Samelson (J. phys. Chem. 56, 57, 1952), Oosawa, Imai u. Kagawa (J. Polymer Sci. 13, 93, 1954) und Wall u. Berkowitz (J. chem. Phys. 26, 114, 1957) über das elektrische Potential und die Verteilung der Gegenionen um ein Polyion in einer einfachen Salzlösung, sowie Untersuchung der Ursachen von Diskrepanzen zwischen den Theorien und Experimenten. Die Diskussion dreht sich dabei hauptsächlich um folgende drei Punkte:

1. die Theorien von H. O., K. C. S. und O. I. K. werden verglichen, wobei sich zeigt, daß diese Autoren eine analytische Gleichung für die Potentialverteilung einführen. Die charakteristischen Gesichtspunkte der daraus erhaltenen Potentialkurve werden im einzelnen in Bezug zum Donnan-Membranpotential diskutiert;
2. es wird gezeigt, daß bei Verwendung dieser Potentialverteilungskurve sich die elektrische freie Energie des Systems leicht durch die gleichzeitig durchgeführte Überführung sämtlicher Ionen in der Lösung vom ungeladenen in den tatsächlich vorliegenden Zustand berechnen läßt. Die auf diesem Wege ermittelte freie Energie wird mit den sich aus den anderen Theorien ergebenden Werten verglichen;
3. Das Volumen des Polyions wird berechnet unter der Voraussetzung, daß die elektrische Abstößungskraft gleich der Kuhn'schen „Entropiekraft“ sei. Der so ermittelte Volumenwert ist

viel größer als das aus Viskositätsdaten ermittelte Volumen, trotz der Tatsache, daß es den kleinsten aller theoretisch berechneten Werte für diese Größe darstellt.

Als Modell für das Polyion nimmt man eine Kugel mit gleichförmiger Ladungsdichte an sämtlichen Stellen an. Es wird weiter vorausgesetzt, daß sich das Polyion in einem unendlich großen Volumen einer 1-1-wertigen einfachen Elektrolytlösung befindet, ferner, daß es negativ geladene Gruppen besitzt und als Gegenion das gleiche einwertige Ion fungiert wie das positive Ion des zugefügten Elektrolyten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Alexander, G. B. (Grasselli Chem. Dep., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Der Einfluß der Partikelgröße auf die Löslichkeit von amorphem Siliziumoxyd in Wasser.** (J. Phys. Chem. 61, 1563–64, 1957.)

Der Zusammenhang zwischen der Löslichkeit von amorphem Siliziumoxyd und der Partikelgröße wurde untersucht. Es wurde gefunden, daß der Logarithmus der Löslichkeit (in Prozent, bezogen auf das Wassergewicht bei 25° C) eine lineare Funktion der spezifischen Oberfläche ist. Die Löslichkeit wird beeinflusst durch den Gehalt an Silanolgruppen und Metallverunreinigungen. Für die Oberflächenenergie der Siliziumoxydpartikel ergab sich überschlagsmäßig $1,1 \cdot 10^{-6}$ cal/cm².

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Ghosh, B. N. u. K. C. Ray (Univ. Coll. of Science and Technology, 92 Upper Circular Road, Calcutta – 9, Indien). **Koagulation und elektrokinetisches Potential von Ferri-Ferrocyanid-Solen.** (Trans. Far. Soc. 53, 1659–1661, 1957.)

Die elektrokinetischen Geschwindigkeiten von Ferri-Ferrocyanid-Solen wurden bei einer bestimmten geringen Geschwindigkeit der durch Elektrolyte ausgelösten Koagulation durch elektroosmotische und elektrophoretische Methoden gemessen. Aus diesen Daten wurden die Werte des wahren Zeta-Potentials durch graphische Extrapolation ermittelt. Die Werte aus der elektroosmotischen und elektrophoretischen Methode stimmen gut überein. Die Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß die Koagulationsgeschwindigkeit des Sols durch einen bestimmten wahren Zeta-Wert unabhängig von der Wertigkeit der jeweiligen Gegenionen charakterisiert ist.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Overbeek, J. Th. G., A. Watillon u. J. M. Serratos (van t'Hoff Labor. Univers. Utrecht, Holland). **Die Ladungs-Nullpunkte von lyophoben Solen des AgJ, AgBr und AgCl in Wasser-Aceton-Mischungen.** (Recueil 76, 549–559, 1957.)

Der Ladungsschwerpunkt von AgCl, AgBr und AgJ-Solen, bestimmt durch die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Ag⁺-Ionenkonzentrationen, wird durch die Zugabe von Aceton zum wässrigen Dispersionsmittel verändert. Nach einer Theorie von Mackor (Rec. trav. chim. 70, 747, 1951) hängt diese Änderung vom elektrochemischen χ -Potential nach Lange und der Änderung der freien Solvatationsenthalpie der Ag⁺-Ionen mit der Zusammensetzung des Dispersionsmittels ab. Silberhalogenidsole mit KNO₃ als Elektrolyt wurden mikroelektrophoretisch im Ultramikroskop vermessen dabei konnte die Theorie von Mackor bestätigt werden; das Lange-Poten-

tial (205 mV für AgJ und AgBr, 105 mV für AgCl) wurde oberhalb von etwa 30% Aceton konstant, während sich die freie Solvatationsenthalpie linear mit der Mischung ändert.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Mukerjee, P. (Dep. of Chem., Univ. of Southern California, Los Angeles 7, Calif., USA). **Der elektroviskose Effekt in kolloiden Systemen.** (J. Coll. Sci. 12, 267–270, 1957.)

Durch neuere Veröffentlichungen wurden einige wichtige Fragen über die Natur des elektroviskosen Effektes in kolloiden Systemen und die Gültigkeit seiner theoretischen Behandlung durch Booth aufgeworfen. Es wird gezeigt, daß die experimentellen Daten für Emulsionen und AgJ-Sole durch einen elektroviskosen Effekt erster Ordnung gedeutet werden können. Die klassische Interpretation des elektroviskosen Effektes und die theoretischen Ergebnisse von Booth erklären die experimentellen Daten in zufriedenstellender Weise wie bei Proteinen und Seifenmizellen. Nach Ansicht des Autors erscheint eine Reinterpretation des elektroviskosen Effektes unter Berücksichtigung der Fixierung von Lösungsmittelmolekülen in der Umgebung der geladenen Kolloidpartikel nicht notwendig.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Bungenberg de Jong, H. G. u. M. J. Lexmond (Dept. of Med. Chem., Univ. of Leiden, Niederlande). **Konduktometrische Untersuchung kolloider Systeme von Ei-Phosphatiden in Gemischen aus tertiärem Butanol und Wasser. III A. B: Einfluß von Cetylalkohol und von Cholesterin auf die Widerstandszunahme bei Ausbildung opaleszierender Systeme.** (Proc. Konink. Nederl. Akad. Wetenschap. 61 B, 22–31; 32–43, 1958.)

Der Einfluß eines Anstieges des Mengenverhältnisses zwischen Nichtelektrolyt und Phosphatid auf den funktionellen Verlauf des Widerstandsfaktors wurde für Cetylalkohol (bei 21,8°) und Cholesterin (bei 38,7°) eingehend untersucht. Dabei wird aus den Spitzenwerten des Widerstandsfaktors in Abhängigkeit von der Konzentration an tertiärem Butanol geschlossen, daß eine Assoziation zwischen Nichtelektrolyt und Phosphatid auf dem rechten aufsteigenden Ast der Widerstandsfaktor-Kurve eintritt. Aus der Untersuchung einer Reihe von Phosphatidkonzentrationen ist weiter zu vermuten, daß am Maximum der höchsten Spitze die Zusammensetzung der Assoziate 1 Molekel Cetylalkohol auf 4 Molekeln Phosphatid, bzw. 1 Molekel Cholesterin auf 4 Molekeln Phosphatid beträgt. Das Verhältnis 1:4 entspricht im Falle von Cholesterin dem verfügbaren Raum in den bimolekularen Phosphatidlagen. Im Falle von Cetylalkohol sollte man ein Bindungsverhältnis 1:2 erwarten. Es wird versucht, dessen Nichtzutreffen zu erklären, wobei man von der Tendenz der OH-Gruppen ausgeht bei der Einnahme der günstigsten Lagen seitens der positiven und negativen Ladungen der Phosphatidmolekeln störend zu wirken, welche in einer Ebene liegen. Für die Deutung des scharfen Abstiegs der Widerstandsfaktorkurve bei Gegenwart langkettiger Nichtelektrolyte dürfte wesentlich sein, daß a) die Widerstandszunahme an den Spitzen mit einer höheren Potenz (zwischen 2 und 3) von der Phosphatidkonzentration abhängt als nach dem scharfen Abstieg (dort etwas mehr als 1), b) der scharfe Abstieg grundsätzlich reversibel ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ukihashi, H. (Research Lab., Asahi Glass Co. Ltd., Tsurumi, Yokohama, Japan). Eine Untersuchung über die elektrische Leitfähigkeit von wässrigen Natriumsilikatlösungen. III. Über die Beziehung zwischen Leitvermögen und Viskosität. (Bull. Chem. Soc. Japan 30, 470–76, 1957.)

Der Mechanismus des elektrischen Leitungsvorganges bei konzentrierten Natriumsilikatlösungen verschiedener Molverhältnisse $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ wurde verglichen mit dem Mechanismus der viskosen Strömung. Dazu wurden durch Messung der Temperaturabhängigkeit die Aktivierungsenergien der beiden Vorgänge ermittelt. Es zeigte sich, daß bei Erhöhung der Konzentrationen über einen bestimmten Betrag die Aktivierungsenergie E_η der viskosen Strömung immer größer gegen die Aktivierungsenergie E_λ des elektrischen Leitvorganges wird. Die Zunahme wird stärker mit wachsendem Molverhältnis. Für Lösungen mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} < 3,95$ ist das Produkt aus Äquivalentleitfähigkeit und Viskosität fast unabhängig von Konzentration und Temperatur. In diesem Bereich stimmen die theoretisch berechneten Äquivalentleitfähigkeiten mit den experimentell beobachteten überein. Aus den Resultaten wird geschlossen, daß Nahordnungszustände vorliegen, in denen bei hohen Konzentrationen nur noch die Na^+ -Ionen frei beweglich sind. Unter der Annahme, daß diese Vorstellung für konzentrierte Natriumsilikatlösungen des Molverhältnisses 3,95 richtig ist, wurden die freie Energie und die Entropie der Aktivierung aus der Leitfähigkeit im Bereich hoher Konzentrationen nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten berechnet. Die Resultate erhärten die Interpretation des Autors. Aus dem raschen Anwachsen der Aktivierungsentropie mit der Konzentration wird geschlossen, daß beim Strömungsvorgang Nahordnungszustände zusammenbrechen.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

b) Emulsionen

Evva, F. (Forschungs-Lab. d. FORTE Fotokémiai par. Vac. Ungarn). Beiträge zur Herstellung photographischer Kunststoff-Silberhaloidemulsionen. II. Emulsionen mit Polyvinylpyrrolidon als Schutzkolloid. (Z. f. wiss. Photographie 52, 64–74, 1957.)

Photoemulsionen mit Polyvinylpyrrolidon als Schutzkolloid und Polyvinylalkohol bzw. Polyvinylacetal (p-Dimethylaminobenzal) wurden hergestellt, wobei sich das verwendete Polyvinylacetal für diese Zwecke als besseres Bindemittel erwies. Die Bromidemulsionen konnten mit Aldehyden reduktionssensibilisiert werden, dagegen war eine Goldsensibilisierung weniger wirksam als bei anderen Kunststoffemulsionstypen. Mit optischen Sensibilisatoren (z. B. Cyaninfarbstoffe) läßt sich ein viel größerer Empfindlichkeitsgewinn erreichen; so konnte bei Bromidemulsionen eine 5–6fache, bei Chloridemulsionen dagegen eine 20–35fache Empfindlichkeitssteigerung erzielt werden. Die Bromidemulsionen lieferten eine weiche und normale Gradation, während mit Chloridemulsionen auch harte und extraharte Gradationen zu erhalten waren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

O'Konski, Ch. und F. E. Harris (Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of California, Berkeley, Calif.). Elektrische freie Energie und die Deformation von Tröpfchen in elektrisch leitenden Systemen. (J. Phys. Chem. 61, 1172–1174, 1957.)

Frühere Berechnungen über die Deformation von Tröpfchen durch ein elektrisches Feld hatten zur Voraussetzung, daß das umgebende Medium ein Isolator ist. Die Berechnungen werden auf den Fall eines elektrisch leitenden Mediums ausgedehnt. Von besonderem Interesse ist, daß die erhaltene Gleichung zwei Auflösungen für die Deformation Null ergibt, nämlich $R = 1$ und $R^2 + 7R - 2 = 6 e_1/e_2$, wobei $R = k_2/k_1$ ist. e_1 und e_2 sind die Dielektrizitätskonstanten, k_1 und k_2 die spezifischen Leitfähigkeiten des Mediums und der Tröpfchen. Aus der zweiten Auflösung ergibt sich die Möglichkeit zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten für niedrige Frequenzen von Medien mit großer Leitfähigkeit.

H. Lange (Düsseldorf)

c) Aerosole und Schäume

Darlow, H. M. u. E. O. Powell (Microbiological Res. Establishment, Ministry of Supply, Experimental Station, Porton, England). Ein Effekt von Hexylresorcin an Bakterien-Aerosolen. (Nature 180, 1425–1426, 1957.)

Wurden Bakterien-aerosole in eine Hexylresorcin enthaltende Atmosphäre gesprüht, so war unmittelbar danach die antiseptische Wirkung am stärksten. Man deutet dies so, daß an den Tröpfchen zunächst ziemlich viel Hexylresorcin adsorbiert wird, das beim Verdunsten des Dispersionsmittels konzentriert wird, während freie Bakterien, die bereits den Gleichgewichtszustand mit ihrer Umgebung erreicht haben, kaum angegriffen werden. Diese Vermutung erfährt eine gewisse Stütze dadurch, daß im umgekehrten Falle, nämlich beim Einbringen von Hexylresorcin-Dampf in ein Bakterien-aerosol dieser Anfangeffekt nicht zu beobachten ist. Dagegen trat eine starke Wirkung auf, wenn man eine mit so wenig Hexylresorcin – daß diese Konzentration die Mikroben nicht anzugreifen vermochte – versetzte Bakteriensuspension in Luft versprühte.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Peri, J. B. (California Res. Corp., Richmond, Cal., USA). Elektronenmikroskopische Untersuchung einiger Detergentien in Öl. (J. Amer. Oil Chem. Soc. 35, 37–41, 1958.)

Nach dem Ergebnis der vorgelegten Aufnahmen existieren anscheinend „kegelförmige“ und stäbchenartige Mizellen in Öl. Bei diesen beträgt der Durchmesser anscheinend zwei Moleküllängen. Bei den Stäbchenmizellen existiert keine einheitliche Länge, die im Extremfall über 300 Å betragen kann. Möglicherweise stellen diese lineare Aggregate von „Kugelmizellen“ dar. Die Vereinigung von Stäbchenmizellen unter Bildung von parakristallinen Bezirken aus langen Fasern läßt sich erkennen. Diese Strukturen halten offensichtlich ziemlich gleichmäßige Abstände zwischen 80 und 100 Å zwischen den Stäbchen- oder Faserzentren ein, obwohl die Mizellen selbst nur einen Durchmesser von etwa 50 Å besitzen. Die Aggregation der Kugelmizellen unter Bildung kleiner kristalliner Bezirke kolloider Dimension in großen Agglomeraten ließ sich nachweisen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Buch, K. P. (Chemical Laboratories, Inst. of Science, Bombay I, Indien). Lichtstreuung in Seife-Lösungsmittelsystemen. Teil II. Natrium-

stearat in Oktyl- und Decylalkohol: Intensitätsmessungen. (J. Ind. Chem. Soc. **34**, 650–652, 1957.)

Die Messung der Intensität des während des Abkühlens gelbildender Systeme von Natriumstearat in Oktyl- und in Decylalkohol in verschiedene Richtungen gestreuten Lichtes zeigte, daß die Intensität des Streulichtes beim Abkühlen der Systeme zunimmt, während der Wert des Verhältnisses I_{45}/I_{135} mit zunehmender Abkühlung und Gelierung abnimmt. Diese Resultate zeigen, daß die Partikel während der Abkühlung der Systeme in ihrer Größe abnehmen und an Zahl zunehmen. Aus den Werten für das Verhältnis I_{45}/I_{135} wird ferner geschlossen, daß die Partikel stäbchenförmig sind. Der Autor deutet die Ergebnisse auf Grund von Überlegungen über das Verhalten von Seifen in polaren Lösungsmitteln.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Seasmith, F. H. (Princeton Univ., N. J., USA). Die Adsorption kationischer grenzflächenaktiver Agenzien durch Zellulose. (Diss. Abstr. **18**, 90–91, 1958; Publ. Nr. 23865, Dissertation 1957, 226 S.)

Das Adsorptionsvermögen kationischer Detergentien wurde an einer Reihe von Zellulosepräparaten potentiometrisch über die Titeränderung des Kations in den Adsorptionsbädern in Abhängigkeit von Zeit, Temperatur und Elektrolytzusatz verfolgt. Aus dem Verlauf der Adsorptionsisothermen wird auf das Vorliegen von 3 Mechanismen der Wechselwirkung von Zellulosefasern mit hochmolekularen quartären Ammoniumhalogeniden geschlossen, nämlich: 1. Ionenaustausch mit der Carboxylgruppe der Zellulose, 2. Mizellenadsorption und 3. ein der Fixierung von Methyleneblau bei hohen Salzkonzentrationen vergleichbarer Effekt. Die theoretische Erfassung der Mechanismen wird versucht. Die Theorie der Mizellenbildung wird für den Fall der Adsorption von Anionenseifen in neutralen hydrophoben Substraten erweitert. Hier wird als erster Wechselwirkungsschritt die Adsorption von einzelnen Molekeln der undissoziierten freien Säure des Detergens betrachtet.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

e) Gele

Bello, J. u. J. R. Vinograd (Gates and Crellin Labs. of Chem., California Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). Der Biuret-Komplex der Gelatine und der Mechanismus der Gelbildung. (Nature **181**, 273–274, 1958.)

Durch Anwendung der Biuret-Reaktion ließ sich zeigen, daß die Peptidgruppe eine sehr wesentliche Rolle bei der Gelbildung spielt. So wurde durch Bildung des Biuret-Komplexes der Gelatine mit Cu^{II} -Konzentrationen unterhalb 0,03-molar (ebenso mit Co^{2+}) in 5%iger Gelatinelösung (Verhältnis zwischen Peptidgruppen und Metallion = 17:1) die Gelbildung bei 0° reversibel unterdrückt. Dagegen entstand ein Gel, wenn der Komplex durch Essigsäure, NaCN oder Ionenaustauscher zerstört wurde. Der „Schmelzpunkt“ letzterer Gele lag bei 27°, während dieser sonst bei normalen Gelen unter gleichen Bedingungen etwa 28° bis 30° beträgt. Parallelversuche an chemisch modifizierter Gelatine erbrachten analoge Ergebnisse. Demnach ist sicher, daß die Inhibierung der Gelbildung auf den Kupfer-Peptidkomplex zurückgeht und nicht auf Komplexe mit den Seitenketten. Als mögliche Ursache für die Unterdrückung der Gelbildung in den untersuchten Fällen werden angegeben: Block-

kierung der Peptidgruppe (was die Verzweigung über Wasserstoffbrücken verhindert), sowie die Entstehung sterischer Umlagerungen, die intermolekulare Aggregation ausschließen. Etwa 3 bis 4 Peptidgruppen sind an den Komplexen mit einem der Metallatome beteiligt.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Prakash, S. und Y. N. Chaturvedi (Allahabad). Preparation of Thorium Jellies with Pyridine Bases. (Darstellung von Thorium-Gelen mit Pyridin-Basen). J. Ind. Chem. Soc. **34**, 779, 1957.)

Eine einfache Methode zur Herstellung von Thoriumhydroxydgelen aus Thoriumnitratlösung und wäßrigen Pyridin- oder 2-Amino-Pyridinlösungen wird beschrieben. Die Gele sind stabil und einheitlich in der Struktur. Die günstigsten Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe werden angegeben.

A. Kregel (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Lipatova, G. (Chair of Phys. Chem., Moscow Textile Inst., Rußland). Die Struktur von Verdickungsmitteln für Stärke. (Zhurnal Prikladnoi Khimii, English Transl. **29**, 2025–2027, 1956 [1958].)

Bei einem Vergleich zwischen dem Sorptionsvermögen von Stärkegel und Zellulose bei verschiedenen Temperaturen zeigte es sich, daß ersteres unter gewöhnlichen Bedingungen stärker adsorbiert als Zellulose. Durch Erhitzung sinkt dagegen das Adsorptionsvermögen der Stärke beträchtlich ab, während dieses bei Zellulose praktisch unverändert bleibt. Somit tritt nach Erhitzung eine wesentlich andere Verteilung zwischen Farbstoff und Faser ein.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Simko, J. P. (Princeton Univ., N. J., USA). Untersuchungen über Proteindenaturierung (Hämoglobin). (Diss. Abstr. **18**, 92, 1958; Publ. Nr. 23868, Dissertation 1957, 155 S.)

Die Harnstoffdenaturierung von Rinder-Oxyhämoglobin erwies sich als stark von der Harnstoffkonzentration abhängig, wobei eine Reaktionsordnung von 5–6 gegenüber Harnstoff auftritt. Es wurde eine Induktionsperiode beobachtet sowie eine deutliche Abnahme der Denaturierungsgeschwindigkeit mit steigender Proteinkonzentration. Drei Deutungsmechanismen hierfür werden diskutiert, bei denen folgende Gesichtspunkte berücksichtigt werden: a) ein Gleichgewichtszustand zwischen dem nativen Molekül und einer komplexen Form, der von der Proteinkonzentration abhängt, b) zwei Reaktionswege, nämlich ein schnellerer, der bei niedrigen Proteinkonzentrationen vorherrscht, und ein langsamer, der bei hohen Konzentrationen überwiegt, c) das Auftreten verschiedener Zwischenstufen, deren Eigenschaften denen der nativen Form des Proteins gleichen. Am wahrscheinlichsten erscheint ein Mechanismus, bei dem eine Spaltung des Proteinmoleküls in Bruchstücke eintritt, wobei die assoziierte Form stabiler als die dissoziierte erscheint; wahrscheinlich deshalb, weil sie eine größere Anzahl an intramolekularen Bindungen enthält. Die Struktur des denaturierten Moleküls wird als die eines willkürlichen Knäuels betrachtet. Es zeigte sich, daß Hämoglobin darin von den meisten anderen Proteinen abweicht, daß es einen normalen

temperaturkoeffizienten für die Geschwindigkeit der Harnstoffdenaturierung besitzt. Sulfhydrylgruppenhaltige Verbindungen beschleunigen die Denaturierung, während durch Hg^{2+} -Ionen bereits in ihrer geringen Konzentration eine deutliche Verzögerung der Reaktion erreicht wird.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Koltun, W. L. (Dep. of Biochem., Cornell Univ. Med. Coll., New York). **Physikalisch-chemische Eigenschaften von p-Carboxyphenylazo-Insulinen.** (J. Amer. Chem. Soc. 79, 5681-5686, 1957.)

An Kupplungsprodukten des Insulins mit p-carboxyphenyldiazoniumsulfat wurden Messungen mit der Ultrazentrifuge, Papierelektrophorese und dem Absorptionsspektrophotometer sowie Löslichkeitsuntersuchungen vorgenommen. Die irreversible Bindung des Diazoniumsalzes durch das Insulin ergibt mit Histidin- und Tyrosinresten (Ionoazo-, mit freien Aminogruppen Diazoverbindungen. Mit zunehmender Aufnahme von p-Carboxyphenylazogruppen wird der Unlöslichkeitsbereich am isoelektrischen Punkt vergrößert und nach kleineren pH -Werten verschoben. In schwach alkalischer Lösung steigen gleichzeitig die elektrostatischen Abstoßungskräfte der Teilchen (aufgrund des Gehalts an ionisierten Carboxylgruppen) an, so daß hauptsächlich Monomere des Insulins (M. G. 12000) anstelle von Di-, Tri- und Tetrameren vorliegen. Sedimentationsmessungen zeigen die Abhängigkeit der Sedimentationskonstante der Kupplungsprodukte von der Ionenstärke und der Anzahl gekuppelter Azogruppen, während die Proteinkonzentration ohne Einfluß ist.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Frömbling, K. und F. Patat (Inst. f. chem. Techn. d. T.H. München). **Über extrem große Makromoleküle I. Die Charakterisierung von Dextranen.** (Makromol. Chemie 25, 41-52, 1957.)

Bei verschiedenen Temperaturen enzymatisch hergestellte Dextrane wurden Fäll- und Lösereaktionierungen unterworfen, es wurden Extinktions-, Streulicht-, Viskositätsmessungen und Untersuchungen der Perjodat oxydation angestellt. In den Dextranen, Polysacchariden aus α -D-Glucoseinheiten, liegen zu 95% 1,6-Verknüpfungen vor. Das Molekulargewicht, durch Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit der Extinktion von Konzentrationsreihen der Substanz unter gleichzeitiger Extrapolation auf die Wellenlänge unendlich und die Konzentration Null ermittelt, ergab Werte von einigen hundert Millionen. Die Dextrane sind sowohl innerhalb eines Produktes als auch in den beiden bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Proben nicht polymerhomolog aufgebaut. Deshalb sind Viskositäts- und Löslichkeitsbestimmungen ungeeignet zur Ermittlung des Molekulargewichts. Zur Unterscheidung der bei verschiedenen Temperaturen erzeugten Dextrane dienen der 2. Virialkoeffizient B^* und eine Größe, in die der Teilchendurchmesser eingeht. Fraktionierungsversuche zeigen gute Einheitlichkeit der hochmolekularen Stoffe.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Narayan, K. A. u. F. A. Kummerow (Dept. of Food Technol., Univ. of Ill., Urbana, Ill., USA). **Komplexe zwischen oxydierten Fettsäuren und Proteinen.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. 35, 52-56, 1958.)

Komplexe aus Ovalbumin und oxydierter Linoleinsäure wurden hergestellt. Mit nichtoxydier-

ter Linoleinsäure, Ölsäure oder Laurinsäure trat dagegen keine oder kaum Komplexbildung ein. Trotz der langen Reaktionszeiten gelang in keinem Falle der Eintritt von mehr als 8% Linoleinsäure in den Komplex. Die Anzahl der reaktionsfähigen Gruppen (Amino-, Sulfhydryl- und Hydroxylgruppen) des Proteins war im Komplex stets die gleiche wie im nativen Zustande. Die Versuchsdaten lassen vermuten, daß in diesem Komplex-typus keine kovalenten Bindungen zwischen Protein und Lipidanteil auftreten. Zwischen Al_2O_3 und den oxydierten Lipiden erhielt man durch einfaches Mischen stabile Adsorptionskomplexe. Ein Strukturmodell auf der Voraussetzung einer großen Anzahl von Wasserstoffbrücken wird für die Lipid-Proteinkomplexe und die Lipid- Al_2O_3 -Komplexe vorgeschlagen und diskutiert.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Aach, H. G. (Max-Planck-Inst. f. Biologie, Abt. Melchers, Tübingen). **Spektrophotometrische Untersuchungen an Mutanten des Tabakmosaikvirus.** (Z. Naturforsch. 13b, 165-167, 1958.)

Eine Reihe von Mutanten des Tabakmosaikvirus (TMV), die sich von einem „Wildstamm“ ableiteten und die serologische Differenzen zeigten, wurden spektrophotometrisch untersucht, um Differenzen im Tyrosin- und Tryptophangehalt zu ermitteln. Hierbei erhält man stets identische Werte für beide Aminosäuren. Auch bei den Mutanten eines anderen „Wildstammes“ war das Ergebnis das gleiche. Letztere zeigten zwar stets (unter sich identische) höhere Tyrosingehalte als die Derivate des 1. Stammes, doch war der Tryptophangehalt bei beiden Stämmen der gleiche.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Kuhn, K., W. Grassmann u. U. Hofmann (Eduard-Zintl-Inst. d. Techn. Hochschule Darmstadt und Max-Planck-Inst. f. Eiweiß- und Lederforsch., München). **Die elektronenmikroskopische Anfärbung des Kollagens und die Ausbildung einer hochunterteilten Querstreifung.** (Z. Naturforsch. 13b, 154-160, 1958.)

An Kollagen mit systematisch veränderten Seitenketten wurde die Art der Bindung von Phosphorwolframsäure untersucht; ein Phosphorwolframation reagiert stöchiometrisch mit drei Aminosäureresten. Allein der fester gebundene Anteil (an die Argininreste gebunden) ist für die Ausbildung der hochunterteilten Querstreifung verantwortlich. Die wesentliche Wirkung der Phosphorwolframsäure beruht auf einem „in-Registerbringen“ der Polypeptidspiralen, auf einem Fixieren oder auch Verbessern des in der Fibrille schon vorliegenden Ordnungszustandes.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Stauff, J. u. E. Uhlein (Inst. f. phys. Chem. d. Johann-Wolfgang-Goethe-Univ., Frankfurt a. M.). **Einige Beobachtungen über die Beeinflussung der Denaturierungsgeschwindigkeit von Proteinen durch Schwermetallsalze.** (Biochem. Z. 329, 549-559, 1958.)

Bericht über eine Reihe von Beobachtungen hinsichtlich der Beeinflussung der Geschwindigkeit der Proteindenaturierung durch Wärme bei Zusatz verschiedener Schwermetallsalze (pH 7,0 und 3,6). Die festgestellten Effekte ließen sich in allen Fällen durch den Zusatz eines geeigneten Komplexbildners zu den nativen Lösungen verhindern. Für den Fall der Cd^{2+} -Ionen in neutralen Serumalbumin-

minlösungen konnte der Nachweis geführt werden, daß die starke Zunahme der Lichtstreuung während der Erhitzung nicht mit der Denaturierungsreaktion in Zusammenhang steht. Die Beobachtungen werden – soweit möglich – anhand der vorliegenden Literatur gedeutet. Sie stehen nicht im Widerspruch zur Annahme einer Beteiligung von S-S-Gruppen am Mechanismus der irreversiblen Proteindenaturierung. Auf das unterschiedliche Verhalten bei der Denaturierung von zinkhaltigem und zinkfreiem Insulin wird hingewiesen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Steinrauf, L. K. (Univ. of Washington, USA). **I. Untersuchung der Proteinstruktur.** (Diss. Abstr. 18, 58, 1958; Publ. Nr. 24603, Dissertation 1958, 141 S. [mit Teil II]).

Einige physikalische Eigenschaften von Rinder-serumalbumin wurden in Eisessig untersucht, nämlich Grenzviskosität (0,134), Sedimentationskonstante ($2,2 \times 10^{-13}$ sec), partielles spezifisches Volumen (0,684 cm³/g) und spezifische optische Drehung (– 32°). Die Auswertung dieser Daten nach der Methode von Scheraga und Mandelkern führt nicht zu eindeutigen Aussagen über das Achsenverhältnis von Rinder-serumalbumin in Eisessig. Aus Eisessig läßt sich das Protein zurückgewinnen; es unterscheidet sich dann hinsichtlich Viskosität, optischer Drehung, des isoelektrischen Punktes und der Angreifbarkeit durch Trypsin nicht vom nativen Präparat. Man konnte zeigen, daß Wärmedenaturierung zu einem metastabilen Polymeren aus Proteinmolekeln führt, das nach etwa 35 Sekunden bei 100° in ein kovalent gebundenes Polymeres übergeht. Das metastabile Aggregat löst sich auf, wenn man 5 Volumenanteile Essigsäure zuzugibt, was beim kovalent verknüpften Aggregat unmöglich ist. Das erstere ist durch intermolekulare Disulfidbrücken verknüpft, die über Sulfhydryl-zwischenkörper entstanden sind. Das Ausmaß der letzteren Reaktion wird durch Zugabe von Sulfhydrylverbindungen verstärkt und nimmt ab bei Zusatz von Hg-Salzen. Es ließ sich weiter zeigen, daß der metastabile Körper nach seiner Auflösung durch Essigsäure etwas andere Eigenschaften besitzt als das native Protein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Russell, G. (Chem. Res. Lab., Ilford Ltd., Brentwood, England). **Reinheit von Gelatine als Protein.** (Nature 181, 102–103, 1958.)

Durch Ionenaustauscherchromatographie an Amberlite XE-97 gelang die Auftrennung von unhydrolysierte Gelatine in zwei Fraktionen. Der Anteil der ersten Fraktion (bei p_H = 5,5) betrug etwa 15%; in ihren Eigenschaften verhielt sie sich ziemlich analog wie Serumalbumin. Im Gegensatz zu Gelatine enthielt sie kein Oxyprolin und Glycin nur in geringer Konzentration; ferner fehlte Oxy-lysin, und Cystin war nur in Spuren nachzuweisen. Während die zweite Fraktion (bei p_H = 8,0 eluiert) praktisch frei von Tyrosin war, fand man in der ersten etwa 3%. Da luftgetrocknete Gelatine in der Regel zwischen 0,31 und 0,54% Tyrosinanteil besitzt, spricht dieser Befund für einen Anteil der ersten Fraktion zwischen 10 und 18% in normaler Gelatine.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gupta, V. D. (Dept. of Phys., Univ. of Allahabad, Allahabad, Indien). **Quantitative röntgenologische Untersuchung der α - β -Umwandlung in Keratin.** (Nature 181, 113, 1958.)

Die α - β -Umwandlung wurde an Menschenhaaren verschiedener Tönung (schwarz, rotblond, weiß) röntgenographisch verfolgt. Zunächst wurden die Fasern in jedem Falle in Wasser bei Raumtemperatur gestreckt und schließlich superkontrahiert durch Belassen in Dampfatmosfera bis zum Aussetzen von Kontraktion im Anschluß an Streckung in diesem Medium. Die Ergebnisse zeigen einen exponentiellen Verlauf der Änderung in den Diagrammen, die zunächst stark ist, während ab 60 bis 70%iger Dehnung ein Effekt kaum noch zu beobachten ist. Weißes Haar zeigte beträchtliche Abweichungen gegenüber den beiden übrigen Arten. Man führte dies auf die Gegenwart von Luftbläschen in solchem Haar zurück. Bei der Behandlung mit Tetramminecuprihydroxyd verschwand das Faserdiagramm vollständig, was durch Komplexbildung mit dem Metall bedingt ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pechère, J.-F. u. H. Neurath (Dept. of Biochem., Univ. of Washington, Seattle, Wash., USA). **Untersuchung der autokatalytischen Aktivierung von Trypsinogen.** (J. Biol. Chem. 229, 389–407, 1957.)

Zur Aufklärung der Natur der autokatalytischen Aktivierung von Trypsinogen wurde die Aktivierungsreaktion durch elektrophoretische Messungen, Titration und Bestimmung der optischen Drehung in entsprechenden Reaktionsgemischen verfolgt. Aus den Ergebnissen ist zu schließen, daß die Spaltung der Lysyl-Isoleucyl-Bindung im N-terminalen Bezirk den einzigen chemischen Vorgang während der Aktivierung darstellt und sonst keine weitere Peptidbindung während des Prozesses hydrolysiert wird. Erschöpfend azetyliertes Trypsinogen läßt sich durch Trypsin nicht in ein aktives Enzym überführen. Auf dem Wege über eine Hydrazinolyse läßt sich in Trypsinogen weder vor noch nach der Aktivierung eine C-Endgruppe nachweisen. Demnach scheint die Anwesenheit von C-terminalen Lysin in kristallinem Trypsin die Folge eines sekundären Abbaues zu bilden, der während der Isolierung des kristallinen Produktes auftritt. An Hand der experimentellen Daten wird der Aktivierungsmechanismus der Trypsinaktivierung von Trypsinogen diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

London, M., R. McHugh u. P. B. Hudson (Depts. of Biochem. and Urology, Francis Delafield Hosp., and the Inst. of Cancer Res., Columbia Univ. Coll. of Physicians and Surgeons, New York, N.Y., USA). **Einheitliche Theorie von Enzymkatalyse und Denaturierung. I. Spezielle Betrachtungen am Beispiele einer Phosphatase.** (Arch. Biochem. Biophys. 73, 72–94, 1958.)

Durch die Verwendung von Inhibitoren gelang es, die Struktur einer Enzymoberfläche (am Beispiele einer Phosphatase) aufzuklären. Dabei wurden vier kritische Punkte auf der Oberfläche ermittelt, und ihre räumliche Lage zueinander konnte festgestellt werden. Es handelt sich um zwei Stellen positiver Ladung und zwei Stellen, an denen Wasserstoffbindungen einsetzen. Mit Hilfe der kinetischen Theorie ließ sich zeigen, daß man es hierbei mit jenen Stellen zu tun hat, an denen das Substrat gespalten wird. Auf der Basis des kritischen Bezirkes wurde nunmehr eine Theorie entwickelt, die den Enzymmechanismus grundsätzlich zu klären vermag. Sie liefert insbesondere Antworten auf die Frage, wie ein Enzym ein Substrat spaltet und auf welche Weise es denaturiert wird. Es wird

zeigt, daß diese Prozesse zusammenhängen. Eine Reihe von neuen Inhibitoren wurde gefunden, bei denen sämtlich ein Abstand der negativen Ladungen von etwa 2,5 bis 3,0 Å zu „einsamen“ Elektronenpaaren vorliegt. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Norris, K. P. u. J. E. S. Greenstreet (Microbiol. Res. Establishment [Ministry of Supply], Porton, near Salisbury, Wilts., England). **Ultrarot-Absorptionsspektren von Kasein und Laktose.** (Nature 181, 265-266, 1958.)

Die Absorptionsspektren von Gemischen aus Kasein und Laktose wurden aufgenommen, um die Möglichkeit der Verfolgung der Art der Wechselwirkung zwischen beiden Komponenten auf diesem Wege nachzuprüfen, wie sie von Goulden (Nature 77, 85, 1956) behauptet worden war. Die erzielten Ergebnisse zeigen jedoch, daß die von jenem Autor als wesentliche Stützen seiner Annahme aufgeführten Fakten weniger auf Wechselwirkung zwischen Protein und Zucker zurückzuführen sind, sondern vielmehr auf den Übergang des letzteren vom kristallinen in den amorphen Zustand.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

King, M. V. (Protein Structure Project, Polytechnic Inst. of Brooklyn, 55 Johnson Street, Brooklyn 1, N.Y., USA). **Verbesserte Auflösung von Röntgenstrahlenbeugungsdiagrammen von Proteinkristallen bei niedriger Temperatur.** (Nature 181, 263-264, 1958.)

Da die Möglichkeiten der Röntgenstrukturanalyse bei Proteinkristallen begrenzt sind, weil hierbei nur Abstände von mindestens 2,5 Å zu beobachten sind, ist keine Auflösung in die einzelnen Atome in den Fourier-Diagrammen möglich. Es wurde nun versucht, durch Aufklärung der Ursachen für das Auftreten des Minimalabstandes nach Verbesserungsmöglichkeiten für das Aussagevermögen der Röntgenstrukturanalyse bei Proteinkristallen zu suchen. Der Minimalabstand bedeutet den Durchschnittswert der Abweichungen der Atome von ihren Normallagen in der Struktur, die statisch oder dynamisch bedingt sein können. Da letztere Ursache in der Regel überwiegt, ging der Autor von der Voraussetzung aus, daß sich die Fehlordnung einfrieren lassen müsse, was eine Verbesserung des Auflösungsvermögens durch Aufnahme der Diagramme bei niedrigen Temperaturen zur Folge haben müßte. Bei der experimentellen Nachprüfung bei Raumtemperatur und bei -27° wurden Kristalle von Ribonuklease II verwendet, die aus 55%igen 2-Methyl-2,4-pentandiol kristallisiert und nochmals eine Woche lang in einer 90%igen Lösung dieser Flüssigkeit aufbewahrt waren, die bei -27° noch nicht einfriert. Es war dabei eine deutliche Verringerung des Minimalabstandes bei der niedrigeren Temperatur (bis herab zu 1,44 Å festzustellen).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bloemendal, H. u. G. ten Cate (Lab. of Anatomy and Embryology, Div. of Chem. Embryology, Univ. of Amsterdam, Niederlande). **N-terminale Aminosäuren in den Proteinen der Linsen von Rinderaugen.** (Nature 181, 340-341, 1958.)

Bei den Hauptbestandteilen der Proteine der Linsen der Rinderaugen (α -, β - und γ -kristallin) wurden^a Endgruppenbestimmungen durchgeführt (nach der Dinitrofluorbenzoldmethode von Sanger). Dabei fand man in der wasserlöslichen Fraktion des Hydrolysates nur Dinitrophenyl- ϵ -lysin in einer

Menge von 21 Molen pro 100 000 g Dinitrophenyl- α -kristallin; in der ätherlöslichen Fraktion die folgenden Dinitrophenylaminosäuren: Glutaminsäure (1 Mol), Serin (0,12 Mol), Glycin (0,07 Mol), Alanin (0,05 Mol), Threonin (0,02 Mol). Die vier letztgenannten Komponenten sind vielleicht auf Verunreinigungen zurückzuführen oder wurden durch gelegentliche Spaltung von Peptidketten aufgefunden. In β - und γ -Kristallen fand man die gleichen Komponenten, jedoch in anderen Anteilen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hirai, T., T. Shimomura u. Y. Nishikawa (Plant Pathol. Lab. Fac. of Agriculture, Nagoya Univ., Anzō, Japan). **Einfluß von Thiosemicarbazonen auf die Multiplikation von Tabakmosaikvirus.** (Nature 181, 352-353, 1958.)

Der Einfluß von Thiosemicarbazonen auf die Vermehrung des Tabakmosaikvirus (TMV) in abgerissenen Tabakblättern wurde untersucht. Dabei wurde die stärkste Inhibierung durch Benzalacetone-thiosemicarbazone erreicht, wo man mit der unsubstituierten Verbindung den größten Effekt erzielte.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kratky, O. u. R. Breiner (Inst. f. phys. Chem. Univers. Graz). **Der Verknäuelungsgrad von gelöstem Zellulosenitrat nach der Röntgenkleinwinkelmethode.** (Makromol. Chemie 25, 134-145, 1957.)

Es werden Lösungen von Zellulosenitrat in Azeton mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht. Aus der korrigierten Streukurve, deren Verlauf dem theoretisch erwarteten nahekommt, wird die Persistenzlänge als Maß des Verknäuelungsgrades bestimmt. Messungen an Präparaten verschiedener durchschnittlichen Polymerisationsgrades führen auf Persistenzlängen zwischen 103 und 117 Å; dieses Ergebnis stützt die Annahme einer verhältnismäßig gestreckten Gestalt des Zellulosenitratmoleküls. Die Methode spricht unmittelbar auf die Verkrümmung der einzelnen Fadenelemente an und erweist sich so für das vorliegende Problem als besonders geeignet.

Gerd Rümmler (Frankfurt a. M.)

Alexander, W. J., O. Goldschmid und R. L. Mitchell (Rayonier, Inc., Shelton, Wash., USA). **Beziehungen zwischen Viskositätszahl und Kettenlänge der Zellulose.** (Ind. Eng. Chem. 49, 1303 bis 1306, 1957.)

Der Unterschied zwischen der wirklichen und der scheinbaren (unter speziellen Bedingungen gemessenen) Länge einer Zellulosekette hängt vom Lösungsmitteltyp und der Kettenlänge selbst ab. Viskositätszahlen von Zellulosenitrat in Äthylazetat und der entsprechenden Zellulose in Kupferäthylendiamin sowie von Zelluloseazetat in Azeton und Kupferäthylendiamin wurden verglichen. Die Umrechnungskonstanten zur Berechnung des Polymerisationsgrades aus den gemessenen Viskositätszahlen werden – bei einem Polymerisationsgrad > 400 – mit 175 (Zellulose in Kupferäthylendiamin), 135 (Zellulosediazetat in Azeton) und 75 (Zellulosetrinitrat) bzw. – bei einem Polymerisationsgrad von 10 – mit 75 für alle 3 Systeme angegeben.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Champagne, M., V. Luzzati u. A. Nicolaieff (Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, Rue Boussingault, Straßburg, Frankreich). **Größe und Gestalt von Rinderserumalbumin als Funktion des pH -Wertes, bestimmt durch Klein-**

winkelstreuung von Röntgenstrahlen. (J. Am. Chem. Soc. 80, 1002–1003, 1958.)

Zur Bestimmung der Größe und Gestalt von Rinderserumalbumin wurde die Methode der Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen von den Verf. eingeführt. Es wurde das Volumen und das Verhältnis Oberfläche/Volumen der Partikel bestimmt. Um zwischenmolekulare Wechselwirkungen zu eliminieren, wurden die Werte gegen die Konzentration Null extrapoliert. Im untersuchten pH -Gebiet (5,6–3,5) erwiesen sich die experimentellen Parameter als Funktionen des pH -Wertes. Erniedrigung des pH -Wertes von 5,1 auf 3,6 hatte eine Volumverringung von 30% zur Folge. Unter gleichen Bedingungen nimmt das „hydrodynamische Volumen“, das mit Hilfe von Viskositäts-, Diffusions- und Sedimentationsexperimenten erhalten wird, mit abnehmenden pH -Wert zu. Für diese scheinbare Diskrepanz wird eine qualitative Erklärung gegeben. Eine quantitative Behandlung soll später gegeben werden.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Augenstine, L. G. u. R. Ray (Dept. of Chem. and Chemical Engineering, Univ. of Illinois, Urbana, Ill.). **Monomolekulare Trypsinfilme auf der Luft-Wasser-Grenzfläche.** (J. Phys. Chem. 61, 1380–1384, 1957.)

II: Wirkung von Röntgen- und UV-Strahlen auf die enzymatische Aktivität.

Komprimierte monomolekulare Trypsinfilme auf Ammoniumsulfatlösung wurden bestrahlt und die Aktivität des Trypsins bestimmt. Im Gegensatz zu den Mitteilungen von *Mzia* und *Blumenthal* wurde festgestellt, daß eine Röntgendosis von 1000 r keine deutliche Wirkung auf Filmdruck oder Aktivität hatte. Bei Oberflächenkonzentration oberhalb 35 γ /100 cm² betrug die Quantenausbeute gegenüber UV-Licht $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{2}$ des angegebenen Wertes und war völlig unabhängig vom Filmdruck. Die Inaktivierung erwies sich bei hohen Oberflächenkonzentrationen als ein Ein-Stoß-Ereignis, bei geringeren O-konzentrationen als ein Mehr-Stoß-Ereignis.

III: Mechanismus der Inaktivierung.

Es wird behauptet, daß die Inaktivierung von Proteinen durch physikalische Mittel in folgenden Schritten verläuft: 1. Auflösung einer Disulfidgruppe; 2. Zerstörung einer oder mehrerer weiterer Bindungen (z. B. Wasserstoffbindungen); 3. Öffnung einer 2. Disulfidbindung. 1 und 2 sind reversibel, 3 kann zu allgemeiner Entfaltung und daher irreversibler Denaturierung führen. Die Bindungen, die in diese Schritte eingefügt sind, werden als „weak link“ bezeichnet. Diese kann durch Oberflächen- oder Strahlungsenergie zerstört werden. Eine Entfaltung kann durch hohen Filmdruck verhindert werden. Dadurch verringert sich auch der durch Bestrahlung erzeugte Betrag der Inaktivierung, da sich die zerstörten Bindungen des nichtentfalteten Moleküls teilweise Neubilden können.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Mathews, M. B. u. J. Lozaityte (Depts. of Pediatrics and Biochem., Univ. of Chicago, u. La Rabida Jackson Park Sanitarium, Chicago, Ill., USA). **Natriumchondroitinsulfat-Protein-Komplexe von Knorpel. I. Molekulargewicht und Gestalt.** (Arch. Biochem. Biophys. 74, 158–174, 1958.)

Natriumchondroitinsulfat (= NCS) - Protein-Komplexe von durchsichtigem Knorpel enthalten ein Protein, dessen Aminosäurezusammensetzung

stark von derjenigen des Kollagens abweicht. Nach den Ergebnissen von Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen besteht dieses in der Hauptsache aus einem stäbchenförmigen Molekül, dessen M. G. $4 \cdot 10^6$ beträgt, die Länge 3700 Å. Seine Struktur ist die eines Proteinkernes, längs dessen sich etwa 62 NCS-Einheiten befinden, von denen jede etwa ein M. G. von 50000 besitzt. Dabei behält jedes mit einer oder mehreren Bindungen an den Proteinkern gebundene NCS-Molekül seine Flexibilität, was eine Erhöhung der seitlichen Kettenausdehnung mit abnehmender Ionenstärke ermöglicht. Aggregat mit M. G. von etwa $50 \cdot 10^6$ entstehen möglicherweise durch seitliche oder Assoziation an den Kettenenden der Einheiten über Wasserstoffbrücken. Dabei kann auch weiteres Protein beteiligt sein. Die physiologische Bedeutung der Ergebnisse wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Woods, H. J. (Text. Phas. Lab., Dept. of Text. Inds., Univ. of Leeds, Leeds, England). **Die α - β -Transformation in Keratin.** (Nature 181, 761, 1958.)

Kritik an der von *Gupta* (Nature 181, 113, 1958) durchgeführten Interpretation der Größe Ω in Röntgendiagrammen von Keratinen während der α - β -Transformation. Demnach bedeutet diese nicht den „Ordnungsgrad“, sondern das β : α -Verhältnis. (Vgl. Referat S. 86)

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schwartz, D. (Biol. Div., Oak Ridge, Tenn., USA). **Kodifizierungsprobleme in Proteinen.** (Nature 181, 769, 1958.)

Die früher vorgelegte Hypothese (Proc. U. S. Nat. Acad. Sci. 41, 300, 1955), nach der bei einer Aminosäuresequenz durch eine Nukleinsäurenschablone lediglich die Lagen der Aminosäuren mit aromatischen Substituenten bestimmt seien, wird nunmehr verfeinert auf Grund der analytischen Erfolge der letzten Jahre. Als erster Einwand dagegen ergibt sich jedoch das abweichende Verhalten von Phenylalanin gegenüber dem angenommenen Kodifizierungssystem.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ramachandran, L. K. u. H. Fraenkel-Conrat (Virus-Lab., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Bestimmung der Proteinverunreinigung in Ribonukleinsäure.** (Arch. Biochem. Biophys. 74, 224–228, 1958.)

Phenolreagens eignet sich zur Bestimmung des Umfanges der Proteinverunreinigung in Ribonukleinsäurepräparaten, die man aus Nukleoproteinen gewann. Es gestattet schnelle Analysen, wozu man außerdem nur geringe Mengen Substanz benötigt. So lassen sich Proteinanteile zwischen 0,5 und 5,0 μ g in 1-mg-Proben mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ ermitteln, doch ist die Bedeutung niedrigerer Werte zweifelhaft.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Davies, J. W. u. G. Harris (Brewing Ind. Res. Found., Nutfield, Surrey, England). **Hydrolytische Spaltung von Insulin an Ionenaustauschern.** (Arch. Biochem. Biophys. 74, 229–244, 1958.)

Sowohl durch den Kationenaustauscher AMBER-LITE IR 120 (saure Form) wie auch den Anionenaustauscher AMBERLITE IR 4 B (Hydroxylform) läßt sich bei Raumtemperatur eine hydrolytische Spaltung von Insulin erreichen. Als Hydrolyseprodukt treten dabei Peptide und Aminosäuren auf. Die N-Endgruppenbestimmung in den Peptiden

ch der Sangerschen Methode ermöglicht in Kombination mit der Analyse der Aminosäurezusammensetzung die Ermittlung der Herkunft der Peptide und ihrer Lokalisation im Protein. Am häufigsten tritt die Insulinspaltung durch Ionenaustauscher in dem Teile der B-Kette ein, der nahe dem Hydroxylende und außerhalb des durch Disulfidbrücken gebildeten Ringes liegt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bose, S. M. u. K. T. Joseph (Biochem. Lab., Central Leather Res. Inst., Madras-20, Indien). **Untersuchung der reaktiven Gruppen im Kollagen. Azetylierung und Zerstörung der Guanidino-Gruppe.** (Arch. Biochem. Biophys. 74, 46–56, 1958.)

Kollagen wurde mit Benzoylchlorid bzw. Benzoesäureanhydrid unter verschiedenen Bedingungen benzoyliert. Dabei betrug der maximale Anteil eingeführten Benzoylgruppen nur 0,7 m-Mol/g Kollagen. Es ließ sich zeigen, daß die Benzoylreste an die Amino- und Guanidinogruppen des Kollagens gekoppelt werden. Die Methode zur quantitativen Azetylierung wurde entwickelt. Danach ist es möglich, sämtliche Amino- und Hydroxylgruppen von Kollagen zur Reaktion zu bringen, wobei maximal 2,1 m-Mol/g Kollagen einführen lassen. Etwa 50% der Hydroxylgruppen des Kollagens lassen sich selektiv azetylieren (ohne Beteiligung der Aminogruppen) durch Anwendung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Thiozyansäure. Bei der Einwirkung von Azetylpyridiniumchlorid werden sämtliche freien Aminogruppen, aber nur ein geringer Teil der Hydroxylreste an der Azetylierung des Kollagens beteiligt. Die Umesterungsmethode zur quantitativen Bestimmung der Gesamtzahl der Azetylgruppen wurde standardisiert. Etwa 70% der Arginin- und 17% der Histidinreste im Kollagen wurden durch Behandlung mit Natriumhypobromit zerstört.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Montgomery, E. N. u. F. R. Senti (Northern Utilization Res. and Development Div., Agricultural Serv., U. S. Dep. of Agriculture, Peoria, Ill., USA). **Trennung von Amylose vom Pektin der Stärke durch ein Extraktions-Sedimentationsverfahren.** (J. Polymer Sci. 28, 1–9, 1958.)

Mais-, Weizen- und Kartoffelstärke wurden durch selektive Extraktion der Amylose mit heißem Wasser in ihre Amylose- und Aminopektinkomponenten fraktioniert. Vorher war eine Behandlung der Stärke durch Erhitzen in wäßrigen Gemischen von Glycerin, *n*-Butanol, Pentasol, Zellosolve oder Dioxan erfolgt. Es konnten etwa 75% der Amylose in einer relativ reiner Form aus Stärke bei 98° in der ersten Fraktion ausgelaut werden. Der durch Zentrifugieren abgetrennte körnige Rückstand bestand aus 2 oder mehr Extraktionen fast ausschließlich aus Amylopektin. Die Aufrechterhaltung der kohärenten Körnerstruktur im extrahierten Rückstand zeigt die Bedeutung des Amylopektins für die Körneigenschaften der Stärke. Die Werte für die Grenzviskosität sanken in den Amylosefraktionen mit zunehmender Anzahl der Extraktionen, ebenso wie die Absorptionskoeffizienten ihrer Jodkomplexe. Dies beweist, daß eine Subfraktionierung nach Molekülgröße und/oder Struktur eingetreten sein muß. Röntgenbeugungsdiagramme der vorbehandelten Stärken ließen erkennen, daß Komplexbildung zwischen Amylose und organischen Lösungsmitteln stattgefunden hat, was die stärkere Löslichkeit der Amylose nach der Vorbehandlung zu erklären ver-

mag. Einige Hinweise wurden gefunden, die für das Fehlen oder zumindest nur einen kleinen Anteil von Amylose in den kristallinen Bezirken von Stärkekörnern sprechen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Solomons, C. C. u. J. T. Irving (Joint Dental Res. Unit of the South African Council for Sci. and Ind. Res., u. the Univ. of Witwatersrand, Johannesburg, Südafrikanische Union). **Untersuchungen über Kalzifikation. Die Reaktion einiger Kollagene aus harten und weichen Geweben mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol.** (Biochem. J. 68, 499–503, 1958.)

Eine Reihe harter und weicher Bindegewebe von Menschen und Rind wurden vor, während und nach der Behandlung mit Agenzien zur Bindung anorganischer Bestandteile mit Dinitrofluorbenzol behandelt. Dabei fand man, daß es leicht möglich ist, die Kollagene von weichen und entsalzten harten Geweben untereinander durch die Reaktivität ihrer ϵ -Lysyl- und Oxylysyl-Aminogruppen mit Dinitrofluorbenzol zu unterscheiden. In frischem Kollagen aus harten Geweben reagierten nur etwa zwei Drittel dieser ϵ -Aminogruppe mit dem Reagens, doch stieg die Konzentration der reaktiven ϵ -Aminogruppen aus solchen Geweben von zunächst sehr niedrigem bis ziemlich auf den theoretischen Wert bei vollständiger Kalzifikation an.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bradbury, J. H. (Wool Textile Res. Lab., C. S. I. R. O., Geelong, Australien). **Die Hydrazinolyse von Insulin, Lysozym, Wollproteinen und Wolle.** (Biochem. J. 68, 482–486, 1958.)

Die Hydrazinmethode wurde zur C-Endgruppenbestimmung von Insulin, Lysozym, Wollproteinen und Wolle angewandt. Man erhielt dabei als C-terminale Aminosäuren Alanin aus Insulin und Leuzin aus Lysozym mit einer Ausbeute von 60%, zusammen mit geringen Mengen der nicht-C-terminale Aminosäuren Glykokoll, Serin, Glutaminsäure und Asparaginsäure. Letztere wurde wahrscheinlich während der Hydrazinolyse durch einen vom Wassergehalt des Hydrazins unabhängigen (wenigstens unterhalb 5%) Prozeß in Freiheit gesetzt. Die Gesamtmenge der C-terminalen Aminosäuren Glykokoll, Serin, Threonin, Alanin, Glutaminsäure und Asparaginsäure beträgt in Wolle und den untersuchten Wollproteinen etwa 10 μ -Mol/g.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Blombäck, B. u. A. Vestermark (Chem. Dept. II, Karolinska Inst., Stockholm, Schweden). **Isolierung von Fibrinpeptiden durch Chromatographie.** (Arkiv för Kemi 12, 173–182, 1958.)

Die während der Umwandlung von Fibrin in Fibrinogen freiwerdenden 2 Peptide wurden chromatographisch isoliert. Sie, genannt A und B, erwiesen sich als identisch mit den früher von Bettelheim und Bailey beschriebenen. Es zeigte sich jedoch, daß unter den angewandten Versuchsbedingungen ihr Freiwerden mit verschiedenen Anfangsgeschwindigkeiten erfolgt. Während Peptid A gleichzeitig mit der Fibrinbildung entsteht, tritt Peptid B mit maximaler Geschwindigkeit dann auf, wenn die Fibrinbildung langsam verläuft.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Blombäck, B. (Chem. Dept. II, Karolinska Inst., Stockholm, Schweden). **Die Eigenschaften von Fibrinogen und Fibrin.** (Arkiv för Kemi 12, 99–113, 1958.)

Einige chemische und physikalisch-chemische Eigenschaften von gereinigtem Fibrinogen und Fibrin wurden untersucht, wobei N-Gehalt, UV-Absorptionskoeffizient, N-terminale Aminosäuren und Löslichkeit bestimmt wurden. Die Kohlenhydratkomponenten beider Proteine konnten identifiziert und ihr Mengenanteil ermittelt werden. Sie machen etwa 5% der Gesamtmasse von Fibrinogen und Fibrin aus. Eine Bestimmungsmethode für diese Proteine wurde entwickelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Flory, P. J., H. D. Bedon u. E. H. Keefer (Dept. of Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA). **Schmelzpunkte und Schmelzwärmen einiger Polyamide und Polyester.** (J. Polymer Sci. **28**, 151–161, 1958.)

Die Schmelzpunkte von 3 Polyamiden, 4 Polyestern und ihren Gemischen mit Verdünnungsmitteln wurden dilatometrisch bestimmt mit dem Ziele der Beobachtung der latenten Volumenänderung während schrittweisen Schmelzens, das sich in jedem Falle über 4 Tage ausdehnte. Die Schmelzwärmen wurden aus der Schmelzpunktserniedrigung berechnet, die bei variierenden Mengen der Verdünnungsmittelzusätze erfolgte. Die Meßwerte sind (angegeben in °C, bzw. cal/g) Dekamethylen-sebacamid 210°, 24,5; Dekamethylen-azetamid 214°, 27; Sebacadid von 1,10-Dipiperazyldekan 129,5°, 34,5; Dekamethylen-azelat 69°, 31; Nonamethylen-azelat 65°, 33; Dekamethylen-terephthalat 138°, 36; Hexamethylenterephthalat 160,5°, 34. Diese Resultate werden mit den früher für verwandte Polymere angegebenen Werten verglichen. Die Erklärung der Beobachtung wird versucht, daß die Schmelzwärmen der Polyester die der entsprechenden Polyamide überschreiten. Hohe Schmelzpunkte sind wahrscheinlich eher durch hohe Schmelzentropien bedingt als durch hohe Schmelzwärmen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Campbell, T. W. (Pioneering Res. Div., Text. Fibers Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Polymerisation von Acrylnitril durch Bortrifluorid in Amidlösungsmitteln.** (J. Polymer Sci. **28**, 87–96, 1958.)

Die beobachtete Aktivität von Borfluorid-Dimethylformamid als Katalysator für die Polymerisation von Acrylnitril wurde untersucht. Man fand, daß Sauerstoff als 3. Komponente notwendig ist, ferner, daß die Polymerisation als Prozeß über freie Radikale verläuft. Offensichtlich reagiert Sauerstoff mit sauren Komplexen von Dimethylformamid, wobei Peroxyde entstehen, die als typische Polymerisationsauslöser wirken.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mizushima, S., T. Shimanouchi, M. Tsuboi u. T. Arakawa (The Chem. Lab., Faculty of Science, Tokyo Univ., Tokyo, Japan). **Nahe Infrarotspektren von Verbindungen mit 2 Peptidbindungen und der Konfiguration einer Polypeptidkette. VI.: Weiteres Beweismaterial für innere Wasserstoffbindungen sowie eine Abschätzung ihrer Energie.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 5357–5361, 1957)

Nahe Infrarotspektren von Acetylsarcosin-N-methylamid und Acetyl-N-methyl-dl-norleucin-N-methylamid wurden in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroformlösungen gemessen. Auch bei hohen Verdünnungen wurden die Frequenzen der freien und der gebundenen NH-Gruppen beobachtet.

Dies wird durch die Annahme von 2 verschiedenen Molekülformen (gefaltet und ausgestreckt) erklärt. Die Abhängigkeit der Intensität der beiden NH-Banden von der Temperatur wurde bestimmt und die Energiedifferenz zwischen der ausgestreckten und der gefalteten Form berechnet.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

McCall, D. W. (Bell Telephone Lab., Inc., Murray Hill, New Jersey). **Diffusion in Äthylenpolymeren. I.: Kinetik der Desorption aus einer dünnen Platte.** (J. Polymer Sci. **26**, 151–164, 1957.)

Theorie und Methodik der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten von Flüssigkeiten in Festkörpern aus Desorptionsdaten werden beschrieben. Die Desorption wird durch Wägung der festen Proben ermittelt. Es wird ein numerischer Vorgang angeführt, der es gestattet, den Diffusionskoeffizienten in solchen Systemen zu bestimmen, in denen dieser von der Konzentration unabhängig ist. Es werden Daten und Analysen der Diffusion von Benzol und n-Hexan in 2 Äthylenpolymeren angegeben. Die beiden Polymeren sind Vertreter von stark verzweigten Hochdruck- und hochkristallinem Tiefdruckmaterial. Die molekulare Bedeutung der Resultate wird diskutiert.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

McCall, D. W., J. F. Ambrose u. V. L. Lanza (Bell Telephone Lab., Murray Hill, N.J.). **Diffusion in Äthylenpolymeren. II.: Desorption von Wasser.** (J. Polymer Sci. **26**, 165–168, 1957.)

Die Kinetik der Desorption von Wasser aus verschiedenen Äthylenpolymeren wurde durch Messung des Gewichtsverlustes untersucht. In verzweigten (DYNK) und linearen (Marlex 50) Polymeren war die Löslichkeit von Wasser zu niedrig, um mit den dem Verf. zur Verfügung stehenden Mitteln gemessen werden zu können (0,05 mg H₂O/g Polymer). Dieses Resultat widerspricht den von anderen Forschern angegebenen Werten (0,2 bis 0,9 mg H₂O/g Polymer). Wenn jedoch DYNK oxydiert wird, werden meßbare Mengen absorbiert, z. B. 0,11 mg H₂O pro g Polymeres, das 0,6% Sauerstoff enthält. In diesem Fall ergibt die Messung des Diffusionskoeffizienten $D = 10^{-7}$ cm²/sec. Ähnliche Resultate wurden für eine Kabelverbindung gefunden, die 5% Butylkautschuk und 0,07% Oxydationsmittel enthielt.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Kobayashi, H. (Res. Dept., Asahi Chemical Industry Corp., Nobeoka, Japan). **Fraktionierung von Polyacrylnitril.** (J. Polymer Sci. **26**, 230–233, 1957.)

Die bisher (Lanzle, Herrent) angewandten Fraktionierungsmethoden sind mangelhaft und führen möglicherweise zu großen Unterschieden zwischen den Molekulargewichten, die auf Grund von Sedimentations- und Diffusionsdaten errechnet werden. Es wird eine neue Methode der fraktionierten Fällung des Polymeren aus seiner Hydroxyacetonitril-Lösung mit Benzol oder Toluol und Alkohol beschrieben. Die Zahlen- und Gewichtsmittelwerte der so bestimmten Molekulargewichte stimmen gut überein.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Bigelow, C. C. u. L. H. Cragg (Dept. of Chem., McMaster Univ., Hamilton, Ont., Canada). **Kritische Konzentrationen in Systemen aus Polymerisat-Polymerisat-Lösungsmittel.** (Can. J. Chem. **36**, 199 bis 205, 1958.)

In verschiedenen ternären Systemen des Typus Polymerisat-A-Polymerisat-B-Lösungsmittel S ist Minimum oder Maximum im funktionellen Verlauf der Abhängigkeit der Viskositätszahl $[\eta]$ von der Konzentration an B (c_B) im System zu beobachten. Es wird gezeigt, daß solcher kritischer Konzentrationseffekt am leichtesten dann auftritt, wenn nur wenig an Substanz B im Lösungsmittel vorliegt, und er um so ausgeprägter ist, je weniger dieses davon enthält. Weiter lassen sich einige Fakten angeben, die die Hypothese stützen, nach der im gewöhnlichen Falle, daß sich die Polymeren gegenseitig abstoßen, dann ein Minimum im Kurvenverlauf eintritt, wenn das Lösungsmittel das Polymerisat A gut löst, dagegen ein Maximum, wenn darin die Löslichkeit von A nur gering ist. Auf diese Weise wurden die kritischen Konzentrationen von Polystyrol, Polyvinylacetat und Polyethylmethacrylat (5 verschiedene Präparate) in verschiedenen ternären Systemen untersucht. Die ermittelten Werte stimmen mit den aus einer bereits früher publizierten Gleichung (L. H. Cragg, C. C. Bigelow, J. Polymer Sci. **24**, 429, 1957) berechneten gut überein, nach der die kritische Konzentration eines Polymerisats umgekehrt proportional seiner Viskositätszahl in der Lösung ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Miller, M. L. (Stamford Labs., Res. Div., American Cyanamid Co., Stamford, Conn., USA.) **Block- und Pfropf-Polymere. I. Pfropf-Polymere aus Acrylamid und Acrylonitril.** (Can. J. Chem. **36**, 303-308, 1958.)

Bei den Pfropf-Polymeren handelt es sich um Copolymere, bei denen eine einheitliche Kette aus einer der Komponenten vorliegt, an der aus der Seitenketten bestehenden Seitenkette hängen, während sich in den unverzweigten Ketten der „Blockpolymeren“ einheitliche längere Abschnitte aus jeweils einer Monomerenart gegenseitig ablösen. Es wurden nunmehr Pfropf-Polymere mit einer bis zwanzig Seitenketten durch katalytische Einführung der Seitenketten erzeugt, weiter durch Photolyse aus Copolymeren mit geringem Gehalt an α -Chloracrylnitril. Die Viskositätszahlen und Erweichungspunkte wurden gemessen und die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der Zahl der Verzweigungen verfolgt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Miller, M. L. (Stamford Labs., Res. Div., American Cyanamid Co., Stamford, Conn., USA.) **Block- und Pfropfpolymere. II. Blockpolymere aus Acrylamid und Acrylnitril, sowie Acrylamid und Acrylsäure.** (Can. J. Chem. **36**, 309-314, 1958)

Blockpolymere aus Acrylamid und Acrylnitril sowie aus Acrylamid und Acrylsäure wurden durch Photolyse der Polymeren mit Bromendgruppen hergestellt. Die Viskositätszahlen und Erweichungspunkte dieser Substanzen wurden ermittelt und mit den Werten für die Polymerisate mit willkürlicher Monomerenanordnung verglichen, bei denen gleiche Zusammensetzung und gleiches Partikelgewicht vorlag.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jolie, R. M. (The Pennsylvania State Univ., USA.) **Struktureinflüsse auf das Viskositätsverhalten polymerer Lösungen.** (Diss. Abstr. **17**, 2841, 1957; Publ. Nr. 24021, Dissertation 1953, 282 S.)

Untersucht wurden der Verdickungseffekt, die Temperaturabhängigkeit der Viskosität, das nicht-Newton'sche Verhalten und die Stabilität des mechanischen Abbaues bei einer Reihe von linearen

organischen Polymeren. Vier Klassen polymerer Substanzen wurden dabei geprüft: Ester der Poly-methacrylsäure, ein Polyacrylatester, Polyester und Polyisobutylen. Die Ergebnisse der Messungen zeigen, daß das viskose Verhalten und die Stabilität gegenüber mechanischer Einwirkung von der Struktur der Polymeren, dem Partikelgewicht und der Konzentration dieser Substanzen abhängen. Durch Erhöhung von M.G. oder Konzentration wurde die Viskosität-Temperatur-Charakteristik verbessert, das nicht-Newton'sche Verhalten gesteigert und die mechanische Stabilität reduziert. Strukturänderungen wirken sich in gleicher Richtung aus. Weiter ließ sich zeigen, daß nicht-Newton'sches Verhalten primär auf Deformation der Polymeren und lineare Anordnung unter dem Einfluß einer Schubspannung zurückzuführen ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Matsumoto, M. u. Y. Ohyanagi (Res. Lab., Kurashiki Rayon Co. Ltd., Sakazu, Kurashiki, Japan). **Gelierungsgeschwindigkeit wäßriger Lösungen von Polyvinylalkohol.** (J. Polymer Sci. **26**, 389-391, 1957.)

Die Zeitabhängigkeit der Viskosität wurde in 10- bis 20%igen Lösungen von Polyvinylalkohol verfolgt, wobei der anfängliche lineare Viskositätsanstieg α als Maß für die Gelierungsgeschwindigkeit betrachtet wurde. Weiter wurde die Veränderung von α unter dem Einfluß der Reaktionsbedingungen untersucht, wobei sich kein Einfluß des Polymerisationsgrades feststellen ließ. Jedoch erwies sich die Stabilität der Lösungen als abhängig von der jeweiligen Polymerisationstemperatur der Präparate, und zwar nahm sie mit dieser zu. Die mögliche Ursache hierfür wurde diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cox, W. P., L. E. Nielsen u. R. Keeney (Res. Dept., Plastics Div., Monsanto Chem. Co., Springfield, Mass., USA). **Dynamische Viskosität und Schermodul von geschmolzenem Polystyrol als Funktion des Molekulargewichtes.** (J. Polymer Sci. **26**, 365-374, 1957.)

Die dynamisch-mechanischen Eigenschaften einiger Polystyrolfraktionen wurden im Frequenzbereich 0,05-5 Hz, sowie im Temperaturbereich von 160° bis 220° gemessen. Die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werte wurden mit Hilfe der Ferryschen reduzierten Variablen (J. Appl. Phys. **26**, 359, 1955) überlagert. Die durch dieses Vorgehen auftretenden empirischen Faktoren für die Temperaturverschiebung stimmen gut mit den aus der Universalfunktion von Williams (J. Phys. Chem. **59**, 95, 1955) berechneten Werten überein. Die beobachtete Abhängigkeit des Partikelgewichtes von den dynamischen Eigenschaften verträgt sich qualitativ mit den Voraussetzungen der von Ferry und Mitarb. (Ind. Eng. Chem. **44**, 703, 1952) für die Anwendung auf polymere Schmelzen modifizierten Theorie von Rouse.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Worsfold, D. J. u. S. Bywater (Appl. Chem. Div., Natl. Res. Council of Canada, Ottawa, Canada). **Anionische Polymerisation von α -Methylstyrol.** (J. Polymer Sci. **26**, 299-304, 1957.)

Die durch Naphthalin-Na katalysierte Polymerisation von α -Methylstyrol wurde unterhalb 0° untersucht. Bis herab zu -40° blieben noch meßbare Mengen der monomeren Einheit im Gleichgewicht mit dem polymeren Produkt, obwohl die

Farbe anzeigte, daß die aktiven Kettenenden noch vorlagen. Dieses Verhalten ist von α -Methylstyrol auch zu erwarten, da wegen der niedrigen Reaktionswärme der Polymerisation bei diesen Temperaturen der Kettenverlängerung entgegengerichtete Reaktionsschritt eine Rolle spielen muß. Aus den experimentell bestimmten Konzentrationen der monomeren Substanz wurden Wärmetönung und Entropie für die Polymerisation von α -Methylstyrol berechnet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ebata, M. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Kanazawa, Japan). **Die Spaltung synthetischer Poly- ϵ -amino-capronyl- α -aminosäuren durch Trypsin.** (Bull. Chem. Soc. Japan 30, 934-935, 1957.)

Während bis jetzt lediglich die Spaltung von Lysyl- und Arginyl-Peptid- oder Esterbindungen durch Trypsin bekannt war, gelang nunmehr auch die Hydrolyse von Poly- ϵ -aminocapronyl- α -aminosäuren durch Einwirkung dieses proteolytischen Enzyms, wenn man dieses in ziemlich hohen Konzentrationen anwandte. ϵ -Aminocapronsäure besitzt eine dem α -Decaminolysin entsprechende Struktur. In den Polymeren der ϵ -Aminocapronyl- α -aminosäuren liegt die Aminogruppe, außer im N-terminalen Rest, nicht frei. Dies ist deshalb bemerkenswert, weil man bisher annahm, daß die freien Aminogruppen der Lysyl- und Arginylreste für den Eintritt von Trypsinhydrolyse bei den angreifbaren Verbindungen notwendig seien.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Taniyama, M. u. G. Oster (Inst. of Polymer Res. Polytechnic Inst. of Brooklyn, Brooklyn 1, N.Y., USA). **Durch Farbstoffe sensibilisierte Photopolymerisation von Acrylonitril-Vinylazetat-Copolymeren.** (Bull. Chem. Soc. Japan 30, 856-859, 1957.)

Copolymere aus Acrylnitril und Vinylazetat wurden unter Verwendung einer Kombination aus Farbstoff (Acridflavin) und Reduktionsmittel (Allylthioharnstoff) als Photosensibilisator hergestellt, wobei sichtbares Licht als Strahlenquelle diente. An den erhaltenen Copolymeren wurden Stickstoffanalysen durchgeführt und ihre Infrarotspektren aufgenommen. Als Copolymerisationsverhältnis ergaben sich dabei die Werte 3,88 und 0,009 für Acrylnitril, bzw. Vinylazetat. Beträgt der ursprüngliche Anteil der Acrylnitrilmonomeren weniger als 30%, so löst sich das entstehende Copolymer in Azeton.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tokita, N. (Dept. of Appl. Phys., Waseda Univ., Tokyo, Japan) u. **K. Kanamaru** (Dept. of Chem. Engg., Tokyo Inst. of Technol., Tokyo, Japan). **Viskoelastizität einiger verzweigter Polymere.** (J. Polymer Sci. 27, 255-267, 1958.)

Fäden von Viskoseseide (60% Kristallinität) und Azetatseide (54% Azetyl) wurden durch Tetramethylbisäthylenharnstoff vernetzt und die dynamischen und statischen Elastizitätsmodule, die innere Reibung und die Aktivierungsenergie für die Relaxation der Segmente in den Proben bestimmt und diese Ergebnisse mit dem Verzweigungsgrad verglichen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Valentine, L. (Dept. of Textile Inds., Univ. of Leeds, Leeds 2, England). **Untersuchung der Sorption von Feuchtigkeit durch Polymere. I. Einfluß von Kristallinität.** (J. Polymer Sci. 27, 313-333, 1958.)

Behandlung der Beziehung zwischen der Sorption von Feuchtigkeit durch Polymere und deren Kristallstruktur. Man schließt aus experimentellen Beobachtungen, daß eine trockene polymere Substanz wohldefinierte Kristallite bilden kann, diese aber für den Wasserdampf nicht angreifbar sind. Das Verhältnis der Feuchtigkeitssorption eines gegebenen Polymers gegenüber derjenigen seiner vollständig amorphen Form bildet deshalb ein Maß für den Anteil der nichtkristallinen Bezirke. Die einzelnen Bestimmungsmethoden hierfür werden diskutiert und ihre Anwendung auf verschiedene Polymere, wie z. B. Zellulose, Polyvinylalkohol, Wolle, beschrieben. Für Zellulose findet man verhältnismäßig gute Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden ermittelten Werte; die Adsorptionsisotherme für diese Substanz wurde berechnet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Barnes, R. A. (School of Chem., Rutgers State Univ., New Brunswick, N.J., USA). **Reaktionen zwischen Phosphorsäure und Polyvinylacetalen.** (J. Polymer Sci. 27, 285-294, 1958.)

Zwei der möglichen Reaktionen zwischen Polyvinylbutyral und Phosphorsäure in 95%igem Alkohol wurden untersucht. Dabei war in gewissem Umfange Hydrolyse der Acetalbindungen festzustellen, obwohl das Ausmaß dieser Reaktion geringer ist als für einfache monomere Acetale. Dabei war kein Anzeichen für das Auftreten von Veresterung von Phosphorsäure durch die Hydroxylgruppen des Polymeren festzustellen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Purchase, M. E. (Iowa State Coll., USA). **Messung von Oberflächenspannungen nach einer dynamischen Methode und ihre Anwendbarkeit zur Voraussage der Benetzungsfähigkeit.** (Diss. Abstr. 17, 2851, 1957; Publ. Nr. 24614, Dissertation 1957 [150 S.].)

Die Methode der Strahlschwingungen wurde herangezogen zur Ermittlung der Oberflächenspannung in sehr frischen Oberflächen. Da die bisher vorliegenden Berechnungsverfahren unter Berücksichtigung der Alterung der Oberfläche sich als unzureichend erwiesen und grundsätzliche Fehler nachzuweisen waren, wurde nunmehr eine exakte Theorie für diesen Fall entwickelt und ihre Gültigkeit experimentell demonstriert. Untersucht wurden dazu wäßrige Lösungen von Trimethyldodecylammoniumchlorid, Santomerse D und Areskap 100. Eine Näherungstheorie auf der Voraussetzung von durch Diffusion gesteuerter Adsorption wurde entwickelt, die die Meßdaten befriedigend erfüllt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gardon, J. L. u. S. G. Mason (Pulp and Paper Res. Inst. of Canada u. Chem. Dept., McGill Univ., Montreal, Quebec, Canada). **Messungen des osmotischen Druckes mit Membranen, die für die gelöste Substanz durchlässig sind.** (J. Polymer Sci. 26, 255-275, 1957.)

Beschreibung einer Bestimmungsmethode für den osmotischen Druck einer gelösten Substanz, die durch die Membran diffundieren kann. An Hand theoretischer Überlegungen wird gezeigt, daß nach einem bestimmten Zeitintervall eine Darstellung des Logarithmus des angezeigten osmotischen

Druckes gegen die Zeit eine Gerade ergibt, die man f die Zeit 0 extrapolieren kann. Den wahren Wert des anfänglichen osmotischen Druckes findet man durch Korrektur des extrapolierten Wertes hinsichtlich der Geschwindigkeit der Durchdringung der Membran durch gelöste Substanz und Lösungsmittel, sowie des Verteilungsfaktors der Substanz zwischen Membran und Lösungsmittel. Die einzelnen Korrekturglieder werden aus experimentell bestimmten Größen berechnet. Bei Verwendung von Cellophanmembranen wurden die osmotischen Drucke von Ligninsulfonaten mit Molekulargewichten bis herab zu 4300 berechnet.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Dognon, A. u. P. Suquet. Optische Bestimmung des Aggregationsgrades in Suspensionen. (C. r. 245, 166–167, 1957.)

Es wird gezeigt, daß der Vergleich der Intensitäten des durch eine Suspension großer Teilchen mit gleichem Absorptionsvermögen durchgetretenen bzw. von dieser gestreuten Lichtes im monomeren und im aggregierten Zustande der Substanzen die Bestimmung der Anzahl der Aggregate pro Volumeneinheit wie auch der mittleren Anzahl der monomeren Teilchen pro Aggregat gestattet. Für das experimentelle Beispiel des Vergleichs einer Suspension von roten Blutkörperchen mit einer zugehörigen Blutprobe, worin jeweils Absorption allein durch Oxyhämoglobin bedingt war, ergab sich, daß hier im Blut im Mittel 16 Einheiten ein Aggregat bilden.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Horne, R. A. (Massachusetts Inst. of Technology, Cambridge, Massachusetts). Die Adsorption von Zink (II) durch Anionenaustauscher-Harze. I. Der Sekundär-Kationen-Effekt. (J. Phys. Chem. 61, 1651–1655, 1957.)

Mittels radioaktiven Zinks wurde nachgewiesen, daß die von dem Anionenaustauscher-Harz Dowex 1-X-8-Chlorid aus Lösungen verschiedener Chloridkonzentrationen adsorbierte Zinkmenge in Beziehung steht zu der Art des Sekundärkationsers Chloridträgerlösung. Die Adsorption von Zn(II) aus Lösungen von LiCl, CaCl₂, MgCl₂, NaCl, LiCl und HCl, HCl, KCl, CsCl, NH₄Cl und (NH₄)₂Cl wurde bei 25° untersucht. Ionenassoziation von Sekundärkationen mit negativen Zn(II)-Chlorokomplexen, einmal in Austauschender Lösungsmittelphase, zum andern nur in der Lösungsmittelphase, erklären die Ergebnisse.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Horne, R. A., R. H. Holm u. M. D. Meyers (Massachusetts Inst. of Technology, Cambridge, Massachusetts). Die Adsorption von Zink (II) durch Anionenaustauscher-Harze. II. Stöchiometrie, Thermodynamik, Untersuchungen der Ladung, Dowex-Adsorption und geschwindigkeitsbestimmende Faktoren des Adsorptionsprozesses. (J. Phys. Chem. 61, 1655–1661, 1957.)

Bei der Untersuchung der Adsorption von Zn(II) durch Dowex-1-X-8-Chlorid bei Zimmer-temperatur wurde festgestellt, daß der Chloridgehalt des Harzes doppelt so schnell zunimmt wie die entsprechende adsorbierte Zn(II)-Menge. Adsorptionsuntersuchungen von Radio-Zn(II) aus LiCl- und HCl-Lösungen wurden durchgeführt. Ladungsuntersuchungen zeigten die gleiche Äquivalentkapazität von Dowex-1 für Zn(II)-Chlorokomplexe wie für Chloridionen. Die Adsorptions-

fähigkeit für Zn(II) aus den genannten Lösungen ist die gleiche bei Dowex-1 und Dowex-2. Der Einfluß von Harzkorngröße und -menge, von der Konzentration der verschiedenen Komponenten der Lösungsmittelphase und von der Lösungsmittelzusammensetzung auf die Geschwindigkeit des Adsorptions-, Desorptions- und Austauschprozesses wurde untersucht. A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Horne, R. A., R. H. Holm u. M. D. Meyers (Massachusetts Inst. of Technology, Cambridge, Massachusetts). Die Adsorption von Zink (II) durch Anionenaustauscher-Harze. III. Die Adsorption aus Bromid-, Fluorid-, Cyanid-, Oxalat-, Azetat-, Nitrat-, Phosphat-, Sulphat- und Alkalilösungen. Der Perchlorateffekt und die Adsorption aus Lösungsmittelmischungen. (J. Phys. Chem. 61, 1661 bis 1665, 1957.)

Aus Bromid-, Fluorid- und Oxalatlösungen wird Zn(II) von Dowex-1-X-8 adsorbiert, dagegen nicht aus Azetat-, Nitrat-, Sulfat- und Alkalimiedien. Aus der Adsorptionskurve von Zn(II) aus HBr-Lösung bei 24,8° ergeben sich die Bildungskonstanten 1,0, 0,7, 0,5 und 0,3 für die Bildung von ZnBr⁺, ZnBr₂, ZnBr₃⁻ und ZnBr₄²⁻. Perchlorat verringert die Adsorption von Zn(II) durch Dowex-1 aus HCl-Lösung bedeutend. In Lösungsmittelgemischen mit kleinerer Dielektrizitätskonstante als der von Wasser resultieren verminderte Unterschiede in der Zink(II)-Adsorption aus HCl- und LiCl-Lösungen, die mit der kleineren DK und den damit verbundenen Änderungen der Ionenassoziation erklärt werden.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Hennig, K. und P. Venter (Inst. f. Biochemie d. Lehr- und Forsch.-Anst. f. Weinbau, Geisenheim/Rhg.). Der qualitative Nachweis der Aminosäuren im frischen und gärenden Traubenmost. (Naturwiss. 45, 130, 1958.)

Zur Vermeidung von Störungen durch Kohlenhydrate, Eiweiße und Mineralbestandteilen werden bei zweidimensionalem Vorgehen diese durch vorausgeschickte Elektrophorese am Start liegen gelassen und dann im zweiten Lauf nach aufsteigender Methode gearbeitet (Sprühmittel: 0,2% Ninhydrin in 95 cm³ n-Butylalkohol + 5 cm³ 2n-Essigsäure). Gärerender Most wird vor Auftragen entkeimend gefiltert. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Guthmann, K. (Düsseldorf). Staubgehaltmessung in Industriegasen. III. Teil. ATM Lief. 261. S. 211 (4 S.) (Fortsetzung des früheren Beitrages V 1286 bis 10, Sept. 1956).

Behandelt werden allgemeine Fehlermöglichkeiten, Staubverteilung in einer waagerechten Leitung, Einfluß der Entnahmegeschwindigkeit, Entnahmerohre und deren Stellung im Gasstrom sowie die Wahl der richtigen Entnahmegeschwindigkeit. P. Peters (Hagen/W.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Sandiford, D. J. H. (Imperial Chem. Inds. Ltd., Plastics Div., Res. Dept., Black Fan Road, Welwyn Garden City, Herts., England). Polymere aus Oxa-cyclobutanen. II. Die labormäßige Prüfung des Polymerisates von 3,3-bis-Chloromethyloxacyclobutan. (J. Appl. Chem. 8, 188–196, 1958.)

Das physikalische und mechanische Verhalten eines Polymerisats von 3,3-bis-Chloromethyloxacyclobutan wurde untersucht. Das Produkt besitzt elektrische Eigenschaften, die denen von Polyäthylenterephthalat sehr ähnlich sind, mechanisch nimmt es eine Zwischenstellung zwischen Polyäthylen und Nylon ein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Grubb, W. T. (General Electric Res. Lab., Schenectady, N.J., USA). **Thermozelle mit Polyelektrolyt-Ionenaustauscher.** (Nature 181, 338 bis 339, 1958.)

Beschreibung einer einfachen Thermozelle, bei der ein Ionenaustauscher den einzigen Elektrolyten in physikalischem Kontakt mit zwei identischen Kupferelektroden bildet und sich als fester Elektrolyt verhält. Die theoretischen Grundlagen der Thermozelle (Proc. kon. Ned. Akad. v. Wetensch., B 56, 510, 1933) lassen sich auf dieses Modell in besonders einfacher Form anwenden. Als Ionenaustauschermembran eignet sich "Nepton" CR-51, ein Kondensationspolymeres aus Phenolsulfonsäure und Formaldehyd. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Späth, W. **Stärke und Zähigkeit von Hochpolymeren als Funktion der Temperatur.** (Gummi u. Asbest 11, 64-70, 1957.)

Die zum Zerbrechen einer Probe erforderliche Kraft wurde als Funktion der Temperatur untersucht, wozu man die statische Zerreißfestigkeit bei einer Reihe von Temperaturen ermittelte. Die sich dabei ergebende Glockenkurve sollte sich ebenso bei Schlagproben finden lassen, was bestätigt werden konnte. Jede festgestellte Abweichung ließ sich einfach erklären. Es werden einige Schlussfolgerungen über die Bedeutung des Begriffes der bei Schlagproben meßbaren „Schlagstärke“ gezogen. Da es sich hier um eine zusammengesetzte Eigenschaft handelt, liefert sie demnach keine eindeutige Auskunft über den Zustand des untersuchten Materials. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Frantz, G. C., J. W. Sanders u. F. L. Saunders (Plastics Basic Res. Lab., The Dow Chem. Co., Midland, Mich.). **Verdickungsmittel und Zusammenballung von synthetischer Latex.** (Ind. Eng. Chem. 49, 1449-1450, 1957.)

Eine monodisperse Polyvinyltoluol-Latex wurde mit Sojabohneneiweiß eingedickt. Mit Hilfe eines nichtionischen Emulgierungsmittels wurde vorher eine bestimmte Oberflächenspannung eingestellt. Das Eintreten der Agglomeration wurde mikrophotographisch verfolgt. Bei Oberflächenspannungen oberhalb des Minimums trat schon bei geringsten Proteinkonzentrationen Zusammenballung ein. Bei Zusatz von mehr Emulgierungsmittel, als zur Einstellung des Minimums nötig war, blieb diese aus. Bei minimaler Oberflächenspannung sind die Latexteilchen von dem Emulgierungsmittel völlig bedeckt. Ähnliche Experimente mit Methylzellulose als Verdickungsmittel werden angeführt.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Larsen, H. A. u. H. G. Drickamer (Dept. of Chem. and Chem. Eng., Univ. of Ill., Illinois, USA). **Mechanischer Abbau und Vernetzung von Polymeren bei plastischer Deformation unter hohem Druck.** (J. Phys. Chem. 61, 1643-1646, 1957.)

Bei der plastischen Deformation von Polymeren unter hohem Druck kann unter dem Einfluß der aufgewandten mechanischen Energie homolytische

Spaltung von —C—C-Bindungen der Ketten stattfinden. Dementsprechend wurde bei Polyäthylen, Polymethylmethacrylat, Polyäthylacrylat, Polyvinylchlorid und einem Copolymeren von Vinylchlorid und Vinylidenchlorid unter dem Einfluß mechanischer Kräfte eine Verminderung des Molekulargewichts beobachtet. Dagegen bilden sich bei einem solchen Prozeß aus Polystyrol, Poly- α -methylstyrol und Cis-1,4-Polyisopren unlösliche Gele. Dieser Effekt wird durch Sekundärreaktionen der bei der homolytischen Spaltung entstehenden freien Radikale erklärt, die bei Vorhandensein ungesättigter olefinischer und aromatischer Gruppen mit solchen Gruppen an benachbarten Ketten reagieren, was zur Vernetzung und zur Bildung unlöslicher Gele führt.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Patat, F. u. C. Schliebener (Inst. f. Chem. Technol. der T.H. München). **Zur Messung der Adsorption von Hochpolymeren.** (Angew. Chemie 70, 26, 1958.)

Es wurde eine Methode ausgearbeitet, nach der durch Bestimmung der Auftriebsänderung des in die Polymerenlösung eingetauchten Adsorbens bei Adsorption des Hochpolymeren Adsorptionsgeschwindigkeiten gemessen werden können. Die Hauptvorteile der Methode sind darin zu sehen, daß Messungen schon nach relativ kurzen Adsorptionszeiten ausgeführt werden können und daß bei den Messungen kein Eingriff in das Adsorptionsgleichgewicht stattfindet.

Messungen der Adsorption von Polyvinylacetat an Folien aus Zellophan, Polyvinylalkohol, Aluminium und Glas bestätigten, daß die adsorbierte Menge im Gleichgewicht mit steigender Molekülgröße zunimmt. Das Adsorptionsgleichgewicht wird am schnellsten bei niedrigen Konzentrationen und niedrigem Molekulargewicht erreicht. Die Desorptionsgeschwindigkeit ist größenordnungsmäßig kleiner als die Adsorptionsgeschwindigkeit. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Scheele, W., H. Grasemann, G. Mau u. P. Stange (Kautschukinst. an der Techn. Hochschule Hannover). **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 19. Mitt. Die Rolle der Oxyde bei der Vulkanisation durch Verbindungen der Thiuamreihe.** (Kautschuk u. Gummi 11, WT 23-30, 1958.)

Bei der Durchführung der Umsetzung zwischen Tetraäthylthiuramdisulfid und Zinkoxyd in zugeschmolzenen Reagenzgläsern wurde festgestellt, daß mit zunehmender Menge des Pulvergemisches der beiden Reaktanten unter Beibehaltung eines konstanten Reagenzglasvolumens die Thiuramdisulfid-Abnahme und entsprechend die Dithiocarbaminat-Zunahme verlangsamt werden. Dieser Umstand ist offenbar auf eine durch das Entstehen gasförmiger Reaktionsprodukte verursachte Druckabhängigkeit der Reaktion zurückzuführen. Im Bereich sehr großer Reaktionszeiten nähern sich die Dithiocarbaminat-Zunahmen in jedem Falle und unabhängig von der Temperatur einem bei 90 Mol% liegenden Grenzwert. Die spektrophotometrischen und die konduktometrischen Analysen führten zu übereinstimmenden Ergebnissen. Die bei früheren Untersuchungen beobachteten Differenzen sind wohl auf eine Nichtbeachtung der Druckabhängigkeit zurückzuführen. Die Aktivie-

agensenergien der Thiuramdisulfid-Abnahme (Q_{TD}) und der Dithiocarbaminat-Zunahme (Q_{DC}) ergaben sich für die Umsetzung zwischen Tetramethyluramdisulfid und Zinkoxyd zu $Q_{TD} = 21,9 \text{ kcal/mol}$ und $Q_{DC} = 21,5 \text{ kcal/mol}$ und für die Vulkanisation mit Thiuramdisulfid in Gegenwart von Zinkoxyd zu $Q_{TD} = 21,0 \text{ kcal/mol}$ und $Q_{DC} = 21,0 \text{ kcal/mol}$. Diese Übereinstimmungen deuten darauf hin, daß man es bei der Thiuramvulkanisation in Anwesenheit von Zinkoxyd mit einer Reaktion zwischen TMTD und ZnO zu tun hat, die der Kautschuk mittelbar unter Vernetzung greift. – Die Reaktion des Thiuramdisulfids mit Zinkmutoxyd liefert sowohl in An- als auch in Abwesenheit von Naturkautschuk rund 82 Mol% an Zinkmutoxyddithiocarbaminat, bezogen auf die Menge des eingesetzten Thiuramdisulfids; eine Vernetzung tritt aber bei Gegenwart von Kautschuk nicht auf. Die Reaktion zwischen Thiuramdisulfid und Zinkmutoxyd ergibt in An- und Abwesenheit von Kautschuk eine maximale Ausbeute an Tellur-II-dithiocarbaminat zwischen 60 und 70%, bezogen auf die Menge des vorgelegten Thiuramdisulfids. Es wird aber angenommen, daß dabei primär Tellur-IV-dithiocarbaminat in einer maximalen Ausbeute von 80 Mol% gebildet wird und dann eine Disproportionierung des Tellur-IV-dithiocarbaminates stattfindet. Auch bei dieser Reaktion ist keine eigentliche Vulkanisation zu beobachten.
M. Cherubim (Hannover)

D. Nahrungsmittel und Gärungserzeugnisse

Vukov, K. (Forschungsinstit. f. d. Zuckerind., Budapest II, Herman Ottó út 15, Ungarn). Untersuchungen über die Rolle des Pektins und Dextrans bei der Filtration von Zuckerfabrikssäften. (Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 13, 71–82, 1957.)

An Hand von Modellversuchen ließ sich zeigen, daß Pektinstoffe im gelösten Zustand die Filtration von mit Kalk geschiedenen und mit CO_2 saturierten Zuckersäften nur unwesentlich verlangsamen (entsprechend der Viskositätssteigerung). Die Filtrierbarkeit wird nur dann stark behindert, wenn die Pektinstoffe in den Niederschlag gelangen, wobei ihr Einfluß entsprechend dessen Entstehungsursache verändert. Bei der Filtrierbarkeit spielt das Molekulargewicht der Pektine nur eine untergeordnete Rolle; so beeinflußt die oxydative Verringerung des Molekulargewichts die Filtrierbarkeit kaum. Die Dextrane erniedrigen die Filtrationsgeschwindigkeit nicht infolge Steigerung der Viskosität, sondern durch Adsorption aus dem Niederschlag und der Filterunterlage. Dieser Effekt ist deutlich vom Molekulargewicht abhängig.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

4. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Jahn, W. (Laboratorium des Jenaer Glaswerkes Schott u. Gen., Mainz). Die Einwirkung von radioaktiver Strahlung auf Glas. (Glastechn. Ber. 31, 1–53, 1958.)

Die Arbeit gibt im Wesentlichen eine Übersicht über die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Strahlenarten und über die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie, insbesondere Glas. Es ergibt sich, daß alle Strahlenarten in gleicher Weise einwirken, und daß Ionisation und Anregung als die wichtigsten Effekte auf-

treten. Bei durchsichtiger glasiger Materie treten je nach Intensität der Strahlung Verfärbungen bis zur völligen Undurchsichtigkeit auf. Behandelt wird insbesondere der Einfluß der polyvalenten Kationen auf die Verfärbung, die Farbzentrenbildung bei Stoffen, die keine polyvalenten Kationen enthalten (z. B. NaCl -Kristall) auf Grund der Leerstellentheorie, die Rückbildung der Verfärbung bestrahlter Gläser und schließlich die färbungsverhütende Wirkung durch das $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ -Gleichgewicht. Ein letztes Kapitel behandelt die Anwendung von Gläsern bei radioaktiver und Neutronenbestrahlung, d. h. die Absorptionsfähigkeit verschiedener Gläser.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Fridrikhsberg, D. A. u. S. Yuan-Tsai (Chair of Colloid Chem., A. A. Zhdanov State Univ., Leningrad, UdSSR). Untersuchung der elektrophoretischen Fällung der dispersen Phase von Ton-Suspensionen. (Zhurnal Prikladnoi Khimii, [English Transl.] 29, 1785–1792, 1956, [1958]).

Die für industrielle Anwendung geeigneten Fällungsbedingungen zur Isolierung bzw. Reinigung von Ton durch elektrophoretische Abscheidung der dispersen Phase an den Elektroden wurden untersucht. Es wird versucht, für den allgemein eingeführten Prozeß die theoretischen Grundlagen aufzufinden.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Lukyanova, O. I., E. E. Segalova, P. H. Rehbinder (Staatl. Univ. M. V. Lomonosov, Moskau, Chem. Fakultät). Wärmeentwicklung in der Initialperiode der Zementhydratation bei Zugabe von Plastifikatoren. (Kolloidnyj Zhurnal 19, 459/464, 1957.)

Zur Untersuchung der Wärmeentwicklung in der Initialperiode der Hydratation von Zement wurde eine kalorimetrische Methode ausgearbeitet. Der zeitliche Verlauf dieser Wärmeentwicklung wurde an gipsfreien Zementproben mit verschiedenem Gehalt an Kalziumtrialuminaten untersucht. Dem Zement wurden hierbei 0,1 bis 1% Plastifikator SSB (Ligninsulfosäure) zugeschlagen. Aus den Untersuchungen ergab sich, daß die anfängliche Wärmeabgabe mit der Vergrößerung der Zusätze an SSB stark zunimmt. Offenbar bewirkt die Anwesenheit des Plastifikators eine Verstärkung der Hydratation im Zement, vornehmlich des Trikalziumaluminats.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

15. Metallforschung

Helling, W. (Aachen) u. H. Neunzig (Grevenerbroich). Zur Frage der Glanzeloxierung des Aluminiums. (Metall 11, 490, 1957.) (8 S.)

Versuche mit Erftwerkglanzbädern, denen das radioaktive Isotop ^{10}Pb zugesetzt wurde, zeigten, daß ein schneller Wechsel von Ausfällung und Wiederauflösung des Bleies auftritt. Hieraus wird gefolgert, daß die schnelle Wiederauflösung des Schwermetalls eine Voraussetzung für die Glättung ist. Der sich bei diesem Verfahren auf der Oberfläche bildende Film verhindert einen sichtbaren Einfluß der Gefügeunterschiede auf die Ausfällung des Bleies. Durch diese Vorgänge sowie durch eine schnelle Diffusion von Kationen und Anionen an die Oberfläche wird eine weitgehende gefügeunabhängige Abtragung und schnelle Einebnung erreicht. Wahrscheinlich finden die gleichen Vorgänge auch in schwermetallhaltigen Alupolbädern

statt. Beim Glänzen in diesen Lösungen verbleiben Makrorauigkeiten. Wegen dieser Unebenheiten und der Schwierigkeiten bei der chemischen und elektrochemischen Glättung von Hüttenaluminium wurde der Versuch gemacht, auf rein mechanischem Wege zu glätten und eloxierfähigen Oberflächen zu gelangen. Wie festgestellt wurde, findet beim Eloxieren von mit Pasten und Schwabbeln trockenen polierten Teile eine Anätzung statt. Dieser Angriff erfolgt nicht, wenn man das Eindringen von Poliermitteln vermeidet. Eine gut eloxierfähige und glatte Oberfläche entsteht, wenn man trocken polierte Teile in alkalischen Lösungen kurzzeitig beizt und dann unter Verwendung von Moltoprenscheiben naß poliert.

F. Peters (Hagen/W.)

Boosz, H. J. (Berlin). **Beitrag zur Oxydschichtbildung auf Wolfram.** (Metall 11, 511, 1957, 4 S.)

Das Verhalten des Wolframs bei elektrolytischer und thermischer Oxydation wird beschrieben. Es wird besonders auf den Einfluß der Vorbehandlung der Oberfläche auf den Verlauf der thermischen Oxydation hingewiesen. Versuche mit platiniierten Oberflächen weisen darauf hin, daß bei der Oxydation des Wolframs eine Sauerstoffdiffusion berücksichtigt werden muß. Durch vorherige elektrolytische Oxydation des Wolframs läßt sich ein gewisser Schutz gegen eine nachfolgende thermische Oxydation erzielen. Die Schutzwirkung der Deckschichten ist zeitlich begrenzt und wird mit steigender Temperatur immer geringer.

F. Peters (Hagen/W.)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Riese, W. (Wallisellen, Zürich, Schweiz). **Polyvinylchlorid-Azetat-Plastisole und -Organosole.** (Kunststoffe 47, 116–118, 1957.)

Die Verarbeitung von PVC- bzw. PVC-PV-Azetat-Mischpolymerisaten als Plastisole, Organosole und Plastigele, zur Erzeugung von Überzügen, wird beschrieben. Im Gegensatz zu der üblichen Verarbeitung in Lösung handelt es sich hier um eine Pastenverarbeitung und um eine Aufbereitung nach der Suspensionstechnik. Der polare Charakter von Polyvinylchlorid und Polyvinylazetat bzw. ihrer Mischpolymerisate gestattet eine vielseitige Kombinationsmöglichkeit mit Dispersions- und Verdünnungsmitteln. Auf zahlreiche Anwendungsgebiete im Textil-, Papier-, Metall- und Korrosionsschutzsektor wird hingewiesen.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Hotten, B. W. (California Res. Corp., Richmond, Calif., USA). **Metall-Terephthalamate, eine neue Klasse ölgeliegender Agentien.** (Ind. Eng. Chem. 49, 1691–1694, 1957.)

Metallsalze N-substituierter Monoamide der Terephthalsäure (Metallterephthalamate) wurden auf ihre Qualitäten als gelierende Substanzen hin untersucht. Die Synthese ging von Dimethylterephthalat aus, das durch partielle Verseifung in

Kaliummethylterephthalat umgewandelt wurde. Die Zwischenverbindung wurde über das Säurechlorid oder durch direkte Amidierung in Gegenwart von Phosphortrichlorid in N-substituierte Monoamide des Terephthalsäure-monomethylesters (Methylterephthalamate) überführt. Metallterephthalamate sind als gelierende Agentien für Schmieröle und andere Flüssigkeiten wirksamer und vielseitiger als konventionelle Seifen. Natrium-N-octadecylterephthalamat ist in kaltem und heißem Wasser unlöslich. Einige ungewöhnliche Eigenschaften von Metallterephthalamatkristallen wurden mit dem Elektronenmikroskop und bei der Röntgenstrahlenbeugung beobachtet.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Scofield, F. (Nation. Paint, Varnish and Lacquer Assoc., Washingt. D.C.). **Schutzanstriche.** (Ind. Eng. Chem. 49, 1639–1642, 1957.)

Literaturzusammenstellung und Übersicht für 1956.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Piskur, M. M. (Swift and Company, Chicago 9, Illinois). **Literaturbericht. 23. jährliche Rückschau auf die Literatur der Fette, Öle und Detergentien. II.** (J. Oil Chme. Soc. 34, 264–293, 1957.)

Literaturzusammenstellung und Übersicht für 1956.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

19. Industrielle Verfahrenstechnik

Gründer, W. (Berlin). **Die verfahrenstechnischen Schwierigkeiten der trockenen Feinstkornaufbereitung.** (Glückauf 93, 1418, 1957.) (5 S.)

Nach einer Erläuterung der Begriffe Fein- und Feinstkorn werden die Gebiete der trockenen Feinstkornaufbereitung besprochen. Bei der Siebklassierung wird die Prüfsiebung und die Normung der Drahtgewebe für Prüfsiebe nach DIN 4188 in den Vordergrund gestellt. Erste Ansätze zur Beeinflussung trockener Feinstkornsysteme im Hinblick auf Koagulation und Dispergierung werden mitgeteilt. Für die Beurteilung der Arbeitsweise von Windsichtern wird dem bisher üblichen Verfahren, die Kornscheide nach geometrischen Abmessungen zu ermitteln, der Vorschlag gegenübergestellt, die Kornscheide nach Fallgeschwindigkeit zu ermitteln.

Bei der Behandlung von Sortierungsfragen wird die Aufbereitung feinkörnigen und mehlartigen Gutes im pulsierenden Luftstrom angegeben. Weiterhin werden die Schwierigkeiten bei der Magnetscheidung erläutert. Eine elektrostatische Feinstkohlsortierung ist unter gewissen Voraussetzungen zwar möglich, jedoch wirtschaftlich nicht tragbar. Abschließend wird auf die Fortschritte hingewiesen, die auf dem Gebiete der Phasentrennung fest-gasförmig, der Raumentstaubung und der Reinhaltung der Luft erzielt werden konnten.

F. Peters (Hagen/W.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.

Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35

Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

RICHARD WILLSTÄTTER

AUS MEINEM LEBEN

Von Arbeit, Muße und Freunden

Herausgegeben
und mit einem Nachwort versehen
von Arthur Stoll, Basel

1958. 2. Auflage. VIII, 464 Seiten mit einem
Register, einem farbigen Titelbild und 49 Abbil-
dungen. Ganzleinen DM 28,—

RICHARD WILLSTÄTTER, der berühmte
Chemiker und Nobelpreisträger, formte in
seinem Schweizer Exil 1939—1942 aus der
Fülle des Durchlebten eine Biographie, die
über das Wissenschaftsgeschichtliche hinaus
zur Zeit- und Kulturgeschichte beitragen sollte.
Dies gelang ihm wie bis heute keinem seiner
Generation.

Das Buch spricht daher auch den naturwissen-
schaftlich nicht vorgebildeten Leser an. Es
erstet das Bild eines großen Gelehrten und
Menschen, das sich leuchtend vor dem dunklen
Hintergrund der Zeitumstände abhebt.

Ein glänzender Stilist ist hier am Werk. Scharf
und ohne Retusche werden die großen Fach-
und Zeitgenossen umrissen. Zwei ausführliche
Porträts sind ADOLF VON BAEYER — dem
Lehrer — und FRITZ HABER — dem Freund —
gewidmet.



VERLAG CHEMIE · GMBH
WEINHEIM/BERGSTRASSE

Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von
Prof. Dr. W. Jost - Göttingen

Band 1: W. Jost, **Diffusion.**
Methoden der Messung und Auswirkung.
X, 177 Seiten mit 57 Abb. 1957.
Kart. DM 25,—

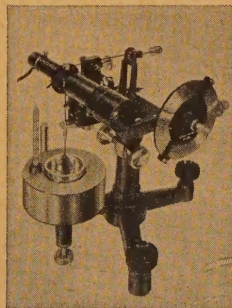
Band 2: H. Röck:
Ausgewählte moderne Trennverfahren
zur Reinigung organischer Stoffe.
VIII, 149 Seiten mit 114 Abb. 1957.
Kart. DM 24,—

Band 3:
E. F. Greene und J. P. Toennies:
Chemische Reaktionen in Stoßwellen
Übersetzt von H. G. Wagner
ca. XII, 160 Seiten mit 83 Abb. 1958.
Kart. ca. DM 27,—

Band 4: B. Honigmann:
Gleichgewichts-
und Wachstumsformen von Kristallen
ca. XII, 160 Seiten mit 79 Abb. 1958.
Kart. DM 26,—

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt



Interfacial-Tensiometer
nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39a
Gertigstraße 31

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von Originalbeiträgen und wissenschaftlichen Kurzberichten sind zu senden an:

Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.

Berichte, Sammelreferate und Referate an:

Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.

Patentberichte an:

Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkofenstr. 21.

Rezensionsexemplare und sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.

Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.

75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.

Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzuzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken. Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.

Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen. Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturkosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35**, Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76**, Fernruf 77 50 36 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95 697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46 626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.